

Dynamik und Löslichkeit von Wasserstoff in nanokristallinen Metallen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Marcus Jung
aus Jugenheim

Referent: Prof. Dr. H. Wipf
Koreferent: Prof. Dr. F. Fujara

Tag der Einreichung: 19.06.2002
Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2002

Darmstadt 2002
D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Nanokristalline Materialien	5
2.1.1	Grundlegende Eigenschaften	6
2.1.2	Präparationsverfahren	7
2.1.3	Charakterisierung	9
2.2	Metall-Wasserstoff-Systeme	11
2.2.1	Grundlegende Eigenschaften	11
2.2.2	Präparationsverfahren	12
2.2.3	Charakterisierung	13
2.2.4	Palladium-Wasserstoff und Palladium-Silber-Wasserstoff . .	13
2.3	Neutronenspektroskopie	17
2.3.1	Eigenschaften der Neutronen	18
2.3.2	Neutronenquellen und Flugzeitspektrometer	19
2.3.3	Analyse von inelastischen Neutronenspektren	21
3	Niederfrequente Schwingungen und Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium	27
3.1	Einführung und Motivation	27
3.2	Experiment	31
3.2.1	Probeneigenschaften	31
3.2.2	Neutronenstreumessung	31
3.3	Experimentelle Ergebnisse	32
3.3.1	Ergebnisse der Neutronenstreumessungen	32
3.3.2	Datenaufbereitung	36
3.4	Datenmodellierung	36
3.4.1	Modellierung des Streubeitrags durch Gitterschwingungen .	37
3.4.2	Modellierung des Streubeitrags durch Diffusion	43
3.5	Auswertung und Diskussion	43
3.5.1	Niederfrequente Schwingungen	44
3.5.2	Diffusion	50

4	Löslichkeit von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium-Silber	61
4.1	Einführung und Motivation	61
4.2	Herstellung und Charakterisierung von nanokristallinem Pd-Ag . .	62
4.3	Löslichkeitsisothermen	64
4.3.1	Nanokristallines $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$	65
4.3.2	Nanokristallines $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$, $\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}$, $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$	68
4.4	Lösungsenthalpie und Lösungsentropie	70
4.5	Interpretationsansätze	72
4.5.1	Amorphe Metalle	73
4.5.2	Grenzflächenspannungen	75
5	Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium und Niob	77
5.1	Einführung und Motivation	77
5.2	Herstellung und Charakterisierung von nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$ und $\text{NbH}_{0,02}$	78
5.3	Neutronenspektroskopische Untersuchung an nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$	80
5.3.1	Probeneigenschaften	80
5.3.2	Neutronenstreuung	81
5.3.3	Datenanalyse	81
5.3.4	Auswertung und Diskussion	83
6	Zusammenfassung	87
6.1	Niederfrequente Schwingungen und Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium	87
6.2	Löslichkeit von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium-Silber . .	89
6.3	Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium und Niob	90
	Literaturverzeichnis	93

1 Einführung

Diese Arbeit stellt neutronenspektroskopische Experimente und Löslichkeitsmessungen zur Untersuchung dynamischer und thermodynamischer Eigenschaften von Wasserstoff in den nanokristallinen Systemen Palladium, Palladium-Silber, Vanadium und Niob vor.

Die Eigenschaften von Festkörpern werden maßgeblich durch ihre chemische Zusammensetzung und ihre Mikrostruktur bestimmt, d.h. durch die Anordnung der Atome und die räumliche Ausdehnung des Festkörpers. Die nanokristallinen Materialien bestehen aus Körnern mit einigen Nanometern Durchmesser (typisch 1 nm - 50 nm). Im Vergleich dazu sind die Körner von gewöhnlichem, grob-polykristallinen Material um etwa den Faktor 1000 größer. Aufgrund der kleinen Korngrößen befindet sich ein relativ großer Anteil von Atomen in den Bereichen der Korngrenzen, was deren Einfluss auf die makroskopischen physikalischen Eigenschaften erhöht. Die Beschränkung der räumlichen Strukturen auf einige Nanometer führt zu deutlichen Änderungen vieler physikalischer Eigenschaften. Seit den 1980er Jahren werden daher nanokristalline Materialien unter physikalischen, materialwissenschaftlichen und chemischen Fragestellungen intensiv untersucht. Unbewusst fanden sie allerdings bereits im Mittelalter Anwendung: Die Farben einiger Kirchenfenster werden durch nanokristalline Metallpartikel im Glas erzeugt.

Metall-Wasserstoff-Systeme sind seit einigen Jahrzehnten sowohl Gegenstand der Grundlagenforschung als auch von hohem technologischen Interesse. Der auf Zwischengitterplätzen atomar gelöste Wasserstoff verändert die physikalischen Eigenschaften der Metalle. Metall-Wasserstoff-Akkumulatoren und Brennstoffzellen für die Nutzung von Wasserstoff als sekundären Energieträger sowie die Materialver sprödung von metallischen Werkstoffen durch Wasserstoff sind nur drei Beispiele für die aktuelle technologische Bedeutung dieser Systeme. Das besondere Interesse der Grundlagenforschung resultiert aus mehreren ungewöhnlichen Eigenschaften der Metall-Wasserstoff-Systeme, die sie zu experimentell zugänglichen Modellsystemen machen: In vielen Metallen verhält sich der Wasserstoff wie ein "Gittergas", mit entsprechenden Phasendiagrammen, Ordnungsphänomenen und Phasenübergängen. Die hohe Beweglichkeit der Wasserstoff-Atome, die bei Zimmertemperatur bis zu 10^{12} Sprünge pro Sekunde durchführen können, führen im Vergleich zu anderen

Prozessen in Festkörpern zu hohen Diffusionsraten. Mit dem größten Massenunterschied bieten die Wasserstoff-Isotope das ideale System zur Untersuchung von Isotopieeffekten.

Mit der nanokristallinen Struktur des Metalls ändern sich auch die Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen, was sich auf das Lösungsverhalten, die Phasendiagramme und die Dynamik – Schwingungsverhalten und Diffusion – von Wasserstoff auswirkt. Die neuartigen, noch weitgehend unverstandenen Eigenschaften versprechen neue interessante Einsichten in die Physik dieser Systeme und zugleich eine Vielzahl technischer Anwendungen.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Kapitel dieser Arbeit und die durchgeführten Experimente vorgestellt.

Kapitel 2 fasst die wichtigsten Eigenschaften, Präparations- sowie Charakterisierungstechniken von nanokristallinen Materialien und Metall-Wasserstoff-Systemen zusammen. Des Weiteren behandelt es grundlegende Aspekte der Neutronenstreuung, die für die Experimente dieser Arbeit relevant sind.

In Kapitel 3 wird ein neutronenspektroskopisches Experiment zur Untersuchung der niederfrequenten Schwingungen und der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium beschrieben. In gewöhnlichem grob-polykristallinem Palladium besetzt der Wasserstoff überwiegend Zwischengitterplätze. Die Diffusion resultiert aus Sprüngen zu benachbarten Plätzen der gleichen Art. Anders ist die Situation in nanokristallinem Palladium. Bei niedrigen Konzentrationen hält sich der Wasserstoff bevorzugt in den Korngrenzen auf, die eine geänderte lokale atomare Umgebung aufweisen. Die Diffusion innerhalb der Korngrenzen sollte daher von der Diffusion in gewöhnlichem grob-polykristallinem Material abweichen. Die quantitative Bestimmung der Diffusion wird allerdings durch das Schwingungsverhalten des Wasserstoffs in den Korngrenzen erschwert. Wie später in den Kapiteln 2 und 3 gezeigt wird, führt das Schwingungsverhalten des Wasserstoffs in den Korngrenzen zu einem ähnlichen Streubeitrag wie die Wasserstoff-Diffusion selbst. Ziel des vorgestellten Experiments ist es, die Streubeiträge der Wasserstoff-Diffusion und der Gitterschwingungen zu trennen und näher zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden Zeit aufgelöste Neutronenstremessungen in dem Temperatur-Bereich zwischen 2 K und 290 K durchgeführt. Bei tiefen Temperaturen sollte die Wasserstoff-Diffusion zum Erliegen kommen, so dass nur noch Streubeiträge der Gitterschwingungen beobachtet würden. Die Bestimmung der Zustandsdichte der Gitterschwingungen bei tiefen Temperaturen könnte dann eine Analyse der Wasserstoff-Diffusion bei höheren Temperaturen ermöglichen.

Die Zeit aufgelösten Neutronenstremessungen erfolgten am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble.

In Kapitel 4 werden die Herstellung nanokristalliner Palladium-Silber-Legierungen

sowie Messungen von Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen vorgestellt. Die Oberflächen der meisten Metalle werden erst für Temperaturen oberhalb etwa 400 °C für Wasserstoff durchlässig. Nanokristallines Material befindet sich allerdings nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und wird bei diesen hohen Temperaturen sehr rasch durch Kornwachstum zerstört. Zu den wenigen Ausnahmen zählen Palladium und Palladium-Silber-Legierungen. Sie können bereits bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff be- und entladen werden. Das gewöhnliche grob-polykristalline Material von Palladium und Palladium-Silber-Legierungen zeigt van-der-Waals-Gas ähnliche Phasendiagramme, die in der Theorie gut verstanden sind und auf überwiegend elastische Wechselwirkung zurückgeführt werden. Das Phasendiagramm von nanokristallinem Palladium-Wasserstoff zeigt eine Reduzierung des Zwei-Phasen-Gebietes, dessen Ursache noch nicht befriedigend geklärt ist. Einen ähnlichen Einfluss zeigt das Zulegieren von Silber bei gewöhnlichem grob-polykristallinen Palladium. Ziel der vorgestellten Experimente ist es, den Einfluss der nanokristallinen Struktur auf die Löslichkeit von Wasserstoff in dem binären Palladium-Silber-System zu untersuchen und damit ein tieferes Verständnis in das Lösungsverhalten von Wasserstoff in nanokristallinen Metallen zu erhalten.

In Kapitel 5 werden die Herstellung von Wasserstoff dotiertem nanokristallinen Vanadium und Niob vorgestellt sowie ein neutronenspektroskopisches Experiment zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Vanadium beschrieben. Nicht gereinigte Proben dieser Metalle besitzen Oberflächenbarrieren, im Wesentlichen Oxide, die eine Permeation des Wasserstoffs erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 400 °C erlauben. Wie bereits erwähnt, ist eine nanokristalline Struktur allerdings bei diesen Temperaturen nicht stabil. Ein Ziel der vorgestellten Experimente ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, wie – zumindest für die Metalle Vanadium und Niob – eine Wasserstoff-Dotierung und eine nanokristalline Struktur bei niedrigen Temperaturen realisiert werden kann. Damit stehen kubisch-raumzentrierte nanokristalline Metalle zur Verfügung, deren Wasserstoff-Lösungsverhalten noch unbekannt ist. Ziel des vorgestellten neutronenspektroskopischen Experiments ist es, erste Abschätzungen der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Vanadium zu erhalten.

Die Zeit aufgelösten Neutronenstreumessungen erfolgten am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

2 Grundlagen

Die beiden ersten Abschnitte dieses Kapitels sind den Charakteristika der hier untersuchten Proben gewidmet. Zunächst werden im ersten Abschnitt 2.1 die relevanten Eigenschaften, Herstellungsverfahren und Methoden zur Charakterisierung nanokristalliner Materialien behandelt. Der zweite Abschnitt 2.2 befasst sich mit Metall-Wasserstoff-Systemen. Es werden grundlegende Eigenschaften vorgestellt und die Herstellung und Charakterisierung von Metall-Wasserstoff-Systemen beschrieben. Der dritte Abschnitt 2.3 bietet eine kurze Einführung in die Grundlagen der Neutronenstreuung. Darin werden die relevanten Eigenschaften der Neutronen behandelt und die verwendeten Messmethoden und Instrumente erläutert. Ebenso werden prinzipielle Verfahren zur Berechnung und Auswertung von Neutronenstreuungsspektren dargestellt.

2.1 Nanokristalline Materialien

Die Eigenschaften von Festkörpern werden maßgeblich durch ihre chemische Zusammensetzung und ihre Mikrostruktur bestimmt, d.h. durch die Anordnung der Atome und die räumliche Ausdehnung des Festkörpers in einer, zwei oder drei Dimensionen. Die Beschränkung der räumlichen Strukturen auf einige Nanometer kann bereits zu deutlichen Änderungen vieler physikalischer Eigenschaften führen. Ein anschauliches Beispiel ist die Abhängigkeit der Farbe von CdS von der Kristallitgröße [Hen1989]: Die Reduktion der räumlichen Ausdehnung führt zu einer kontinuierlichen Blauverschiebung eines elektronischen Niveaus und somit zur Variation der Farbe. Seit den 1980er Jahren werden nanokristalline Materialien unter physikalischen, materialwissenschaftlichen und chemischen Fragestellungen intensiv untersucht. Eine ausführliche Übersicht hierzu findet man in [Gle1991, Gle1995, Gle2000]. In diesem Kapitel werden einige ihrer grundlegenden Eigenschaften, die zur Zeit wichtigsten Präparationsverfahren sowie typische Methoden zur Charakterisierung vorgestellt.

2.1.1 Grundlegende Eigenschaften

Nanokristallines Material besteht aus Kristalliten, auch Körner genannt, mit einigen Nanometern Durchmesser (typisch 1 nm - 50 nm). Im Vergleich dazu sind die Kristallite von gewöhnlichem, grob-polykristallinem Material um etwa den Faktor 1000 größer – sie liegen im Bereich von Mikrometern.

Die Körner besitzen keine einheitliche Orientierung im Raum und sind durch Bereiche geringerer Ordnung, die so genannten Korngrenzen umgeben. In den Korngrenzen erfahren die Atome eine andere lokale Umgebung als in den Körnern. Die Zahl der nächsten Nachbaratome, deren Abstand, räumliche Anordnung und die lokale atomare Dichte in den Korngrenzen und in den Körnern sind unterschiedlich [Sch1988, Gle1995, Gle2000].

In Abbildung 2.1 ist schematisch eine zweidimensionale Nanostruktur dargestellt. Die Atome in den Körnern werden durch ausgefüllte Kreise repräsentiert, die Atome in den Korngrenzen durch die offenen Kreise. Aufgrund der kleinen Korndurchmes-

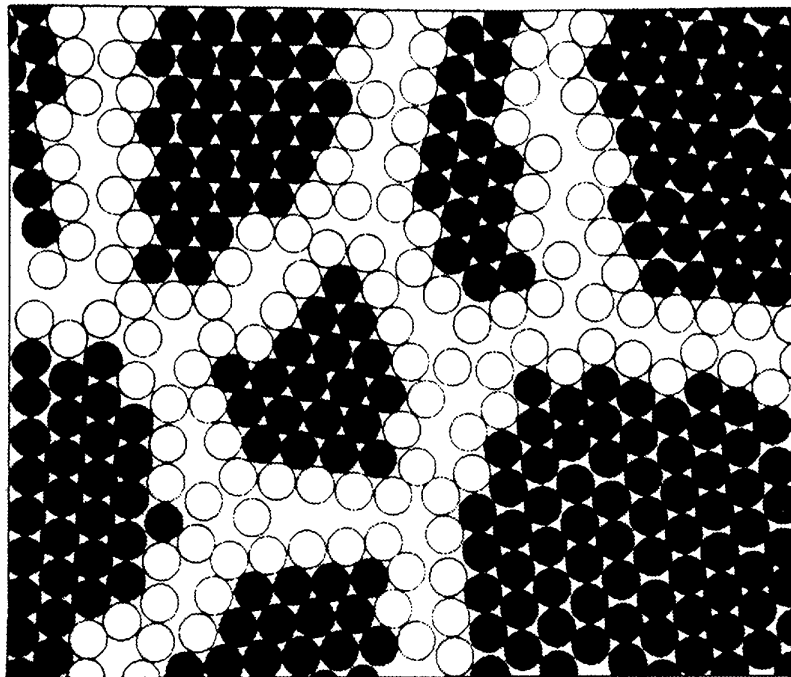


Abbildung 2.1:

Schematische Darstellung einer zweidimensionalen Nanostruktur. Die ausgefüllten Kreise stehen für Atome in den Körnern, die offenen Kreise für Atome in den Korngrenzen (aus [Gle1991]).

ser befindet sich ein relativ großer Anteil der Atome in den Bereichen der Korngrenzen [Gle1991]. Dies führt zu einer Änderung einer Reihe physikalischer Eigenschaften. Die Zustandsdichte von Gitterschwingungen nanokristalliner Materialien ist im Vergleich zu grob-polykristallinem Material im Bereich kleiner Energien deutlich erhöht [Stu1998] (siehe hierzu auch Kapitel 3), was sich z.B. auf die spezifische Wärmekapazität auswirkt [Rup1987]. Die Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff kann in Abhängigkeit der Konzentration des Wasserstoffs deutlich zu- oder abnehmen [Mut1987, Stu1992, Gle1992] (siehe hierzu auch Kapitel 4). Nanokristalline Materialien sind deutlich härter als grob-polykristallines Material [Hah1995]. Diese und weitere neuartige Eigenschaften nanokristalliner Materialien versprechen eine Vielzahl technischer Anwendungen und machen sie zu einem interessanten Forschungsgebiet.

2.1.2 Präparationsverfahren

Es gibt zwei grundlegende Ansätze zur Herstellung nanokristalliner Materialien. Zum einen kann man von der atomaren Ebene kommend größere Strukturen aufbauen. Dieser Weg wird in der Edelgaskondensation und gepulsten Elektrodeposition gewählt. Zum anderen kann man von ein- bzw. grob-polykristallinem Material ausgehend die Korngrößen gezielt reduzieren. Dieser Weg wird bei dem mechanischen Mahlen beschritten.

Edelgaskondensation

In Abbildung 2.2 ist der Aufbau einer Anlage zur Edelgaskondensation schematisch dargestellt. Bei dieser Methode wird das Probenmaterial in einer Edelgasatmosphäre (Druck wenige Millibar) verdampft. An einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger schlägt sich das Probenmaterial in Form kleiner Kristallite nieder. Von dort werden die Kristallite in einen Presszylinder abgestreift. Das Edelgas wird abgepumpt und das nanokristalline Pulver unter hohen Drücken zu massiven Proben gepresst [Gle1991]. Das so gewonnene Material ist praktisch frei von metallischen Verunreinigungen. Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Ausbeute von wenigen 100 mg pro Tag.

Die in Kapitel 3 untersuchten Palladium-Proben wurden mittels Edelgaskondensation in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Hahn am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt hergestellt. Als Edelgas wurde Helium verwendet. Die Proben wurden bei einem Gasdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar gepresst. Der Pressdruck betrug etwa 0,7 GPa.

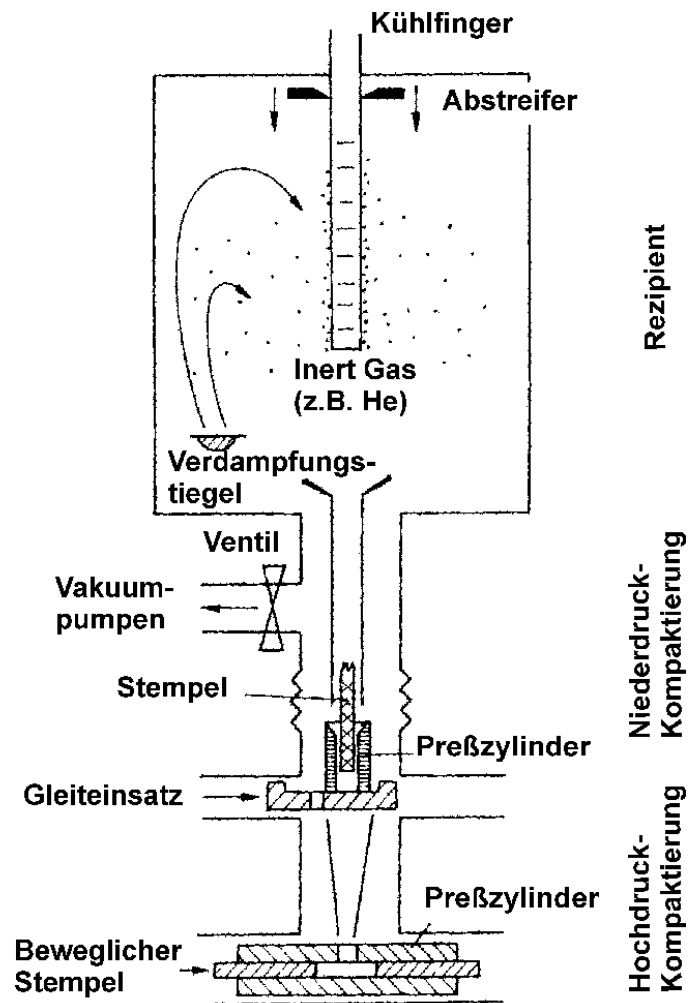


Abbildung 2.2:

Schematische Darstellung einer Anlage zur Herstellung nanokristalliner Materialien mittels Edelgaskondensation (aus [Gle1991]).

Gepulste Elektrodeposition

Bei der gepulsten Elektrodeposition wird aus Salzen des Metalls (z.B. Pd_2Cl), das die nanokristalline Probe bilden soll, eine elektrolytische Lösung hergestellt. Durch Anlegen von rechteckförmigen Strompulsen an zwei in der Lösung befindliche Elektroden scheidet sich an der Kathode das Metall ab. Durch die Wahl der Zusammensetzung der elektrolytischen Lösung, der Stromstärke und der Pulsdauer kann die Korngröße der nanokristallinen metallischen Abscheidungen beeinflusst wer-

den [Hug1986,Nat1996]. Das mit diesem Verfahren gewonnene Material kann Verunreinigungen durch das Elektrodenmaterial und der elektrolytischen Lösung im Bereich von Atomprozent aufweisen – vor allem Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Mechanisches Mahlen

Das mechanische Mahlen ist ein weit verbreitetes und vielseitiges Verfahren [Koc1992, Koc1993]. Dabei wird das typischerweise pulverförmige Ausgangsmaterial zusammen mit Mahlkugeln in einem Mahlbehälter über mehrere Stunden hinweg gemahlen. Die Bewegung des Mahlbehälters kann je nach Typ der Mühle in zwei (Planetenmühlen) oder drei unabhängigen Richtungen (z.B. SPEX 8000 mixer/mill) stattfinden. Die während des Mahlvorgangs auftretende plastische Verformung induziert Fehlstellen, Versetzungen und Korngrenzen in das Material. Auf diese Weise können Korngrößen bis hinab in den Bereich einiger Nanometer erzeugt werden. Bei einigen Metallen und Legierungen bilden sich auch amorphe Phasen aus [Sch1986]. Durch Variation des Materials des Mahlbehälters und der Mahlkugeln, der Mahldauer und des Verhältnisses Probenmasse zu Masse der Mahlkugeln kann die Korngröße beeinflusst werden.

Vorteile dieser Methode sind die relativ kostengünstige Herstellung großer Probenmengen, die Anwendbarkeit auf Materialien mit hohem Schmelzpunkt und die Herstellung von Legierungen während des Mahlvorgangs. Auf diese Weise können Legierungen aus Metallen hergestellt werden, die auf konventionelle Weise nicht mischbar sind [Koc1992].

Nachteile dieser Methode sind Verunreinigungen durch den Mahlbehälter und die Mahlkugeln. Des Weiteren ist es nicht möglich Proben mit nur einer definierten Korngröße herzustellen. Es liegt immer eine Verteilung von Korngrößen vor.

Die in den Kapiteln 4 und 5 untersuchten Proben wurden in einer SPEX 8000 mixer/mill hergestellt.

2.1.3 Charakterisierung

Die Eigenschaften nanokristalliner Proben werden maßgeblich durch die Korngrößen und die Reinheit der Proben bestimmt.

Röntgendiffraktometrische Bestimmung der Korngrößen

Zur Ermittlung der Korngrößen wurden die Proben nach dem Bragg-Brentano Verfahren in einem Siemens D500 Röntgendiffraktometer vermessen. Aus der Verbreiterung der Streupeaks lässt sich gemäß der Scherrer-Formel die mittlere Korngröße

abschätzen [Sch1918, Wag1966]. Unter der Annahme kugelförmiger Körner ergibt sich für die Scherrer-Formel:

$$\beta = \frac{K \lambda}{2 R \cos \Theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (2.1)$$

β ist die um die instrumentelle Auflösung korrigierte Verbreiterung (volle Halbwertsbreite), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, R der Radius der Körner und Θ der Bragg-Winkel bzw. 2Θ der Streuwinkel. Für die Scherrer-Konstante K gilt unter obiger Annahme: $K = 1,152$.

Die Scherrer-Formel berücksichtigt nur eine Verbreiterung aufgrund der Korngröße. Allerdings führen auch Mikroverspannungen in der Probe zu einer Verbreiterung der Streupeaks. Ihr Beitrag kann aus der Bragg-Bedingung abgeschätzt werden und führt für das Bragg-Brentano-Verfahren zu folgender Beziehung:

$$\beta_M = 4 \frac{\Delta a}{a} \tan \Theta \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (2.2)$$

β_M ist die Verbreiterung aufgrund von Mikroverspannungen (volle Halbwertsbreite), a der Gitterparameter, Δa die mittlere Streuung des Gitterparameters und Θ der Bragg-Winkel bzw. 2Θ der Streuwinkel.

Die beiden Verbreiterungen β und β_M besitzen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Streuwinkel. Eine Analyse mehrerer Peaks höherer Ordnung der selben Richtung (im Falle des Palladiums der 111- und 222-Peak) ermöglicht daher eine grobe Abschätzung sowohl der mittleren Korngröße als auch der Mikroverspannung.

Ein weiterer Effekt führt jedoch prinzipiell zu einer Überschätzung der Korngröße. Die Intensität der Streupeaks ist proportional zum Volumen der Körner. Eine Verteilung von Kornradien, wie sie bei den hier untersuchten nanokristallinen Proben stets vorlag, führt somit zu einer stärkeren Gewichtung der größeren Körner und daher zu einer Überschätzung des mittleren Kornradius. Dieser Effekt wurde bei der Ermittlung der Kornradien nicht berücksichtigt.

Untersuchung der Probenreinheit mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wurde die Röntgenfluoreszenz nach dem Beschuss mit Elektronen in einem Rasterelektronenmikroskop ausgenutzt. Zur Analyse der Röntgenquanten stand ein Energie auflösendes EDX zur Verfügung. Damit konnten Verunreinigungen ab dem Element Kohlenstoff entdeckt werden.

2.2 Metall-Wasserstoff-Systeme

Metall-Wasserstoff-Systeme werden seit T. Grahams Entdeckung, dass Wasserstoff von Palladium absorbiert wird, im Jahre 1866 intensiv untersucht [Gra1866]. In diesem Abschnitt werden zunächst einige grundlegende Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen vorgestellt. Im Anschluss daran werden typische Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung erläutert. Abschließend werden speziell die Systeme Palladium-Wasserstoff und Palladium-Silber-Wasserstoff behandelt. Eine ausführliche Einführung in das Gebiet der Metall-Wasserstoff-Systeme befindet sich in [Ale1978, Fuk1993, Wip1997].

2.2.1 Grundlegende Eigenschaften

Alle Metalle lösen Wasserstoff und zeigen neue interessante Eigenschaften gegenüber dem reinen Ausgangsmaterial. Die Menge des gelösten Wasserstoffs kann dabei erstaunlich groß sein und die Zahl der Metall-Atome deutlich übersteigen (z.B. $\text{ThH}_{3,75}$). Aber auch verglichen mit der Dichte flüssigen Wasserstoffs bei 20 K von 70 kg/m^3 kann die Dichte des Wasserstoffs in Metallen unerwartet hoch sein. In Magnesium z.B. erreicht man Dichten von 101 kg/m^3 . Molekularer Wasserstoff aus der Gasphase wird an der Metall-Oberfläche adsorbiert, dissoziiert dort und dringt atomar in das Metall ein. Für kristalline Materialien beobachtet man bei kleinen Wasserstoff-Konzentrationen einen linearen Zusammenhang zwischen der Quadratwurzel des Wasserstoff-Partialdrucks und der Konzentration in dem Material. Das als Sievertssche Gesetz [Sie1914, Sie1941] bekannte Verhalten lässt sich für eine atomare Lösung des Wasserstoffs ohne Wechselwirkung auf energetisch gleichwertigen Plätzen verstehen.

Der Lösungsprozess selbst kann exotherm (z.B. Palladium, Niob, Vanadium, Titan) oder endotherm (z.B. Eisen, Kupfer, Nickel, Aluminium) sein. Die Lösungsenthalpien liegen im Bereich einiger Zehntel Elektronenvolt pro Wasserstoff-Atom (z.B. 0,6 eV bei Titan, 0,1 eV bei Palladium) und sind somit vergleichbar mit der Standardbildungsenthalpie von Wasser (2,4 eV pro Wasser-Molekül). Die Menge des gelösten Wasserstoffs hängt von dem Material, der Temperatur und dem Wasserstoff-Partialdruck ab.

Die Wasserstoff-Atome besetzen im Wirtsgitter des Metalls spezielle Zwischengitterplätze. Bei niedrigen Konzentrationen sind es im Falle der flächenzentriert kubischen Wirtsgitter von Palladium und Palladium-Silber Oktaederplätze, im Falle der raumzentriert kubischen Wirtsgitter von Vanadium und Niob Tetraederplätze. Der Name des Platztyps resultiert aus der Anordnung der benachbarten Metall-Atome, die im obigen Fall einen Oktaeder bzw. Tetraeder bilden. Der Einbau von Wasserstoff-Atomen auf Zwischengitterplätzen weitet in der Regel das Wirtsgitter auf.

Aufgrund von elektronischen und elastischen Wechselwirkungen können sich je nach Wasserstoff-Konzentration Phasen mit deutlich unterschiedlichen strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften ausbilden. So ist das System Yttrium-Wasserstoff bis zu einem Atomzahlverhältnis ¹ knapp unter 2 metallisch, bei 2,86 wird es allerdings halbleitend und für sichtbares Licht durchlässig [Hui1996].

Die Wasserstoff-Atome sind nicht starr auf ihren Plätzen gebunden, sondern können Sprünge zu benachbarten freien Zwischengitterplätzen ausführen. Die Sprungrate z.B. in Niob liegt bei Zimmertemperatur im Bereich von $10^{11} - 10^{12}$ Sprüngen pro Sekunde.

Wasserstoff-Metall-Systeme ermöglichen aufgrund der großen Beweglichkeit des Wasserstoffs über einen weiten Temperaturbereich die modellhafte Untersuchung von Diffusions- und Transportprozessen. Des Weiteren bieten die drei Isotope des Wasserstoffs das größtmögliche Massenverhältnis zur Untersuchung von Isotopieeffekten. Der Einfluss des Wasserstoffs auf mechanische, elektrische und magnetische Eigenschaften ist ebenso von großem technischen Interesse und wird zur gezielten Herstellung von speziellen Werkstoffen genutzt [Dan1997]. Dabei ist zu beachten, dass durch Bildung von Wasserstoff-Ausscheidungen das Material verspröden kann [Veh1997]. Das ist problematisch für Baustoffe, allerdings auch hilfreich für die Pulverisierung von Metallen und Legierungen [Wip1999]. Eine große technologische Anwendung haben Metall-Wasserstoff-Systeme im Bereich der Brennstoffzellen, der Elektroden für Batterien und der Wasserstoffspeicher für Akkumulatoren erhalten [San1992].

2.2.2 Präparationsverfahren

Im Folgenden werden zwei gängige Herstellungsverfahren, die Beladung aus der Gasphase und die elektrolytische Beladung, beschrieben.

Bei der Beladung aus der Gasphase wird bei einer bestimmten Temperatur eine definierte Probenmenge in einem bekannten Volumen einer reinen Wasserstoffgas-Atmosphäre ausgesetzt. Die Absorptionsrate des Wasserstoffs ist dabei durch Oberflächeneffekte (z.B. Oxidschichten) und die Diffusionsrate im Innern des Metalls bestimmt. Um durchlässigere Oberflächen zu erhalten, wird in der Regel bei höheren Temperaturen (oberhalb von 500 °C) beladen. Palladium bildet hier eine Ausnahme und kann bereits bei Zimmertemperatur be- und entladen werden. Mit dünnen Palladium-Schichten auf der Oberfläche können typische Oberflächenbarrieren anderer Materialien deutlich verringert werden.

¹Das Atomzahlverhältnis gibt den Quotienten aus Wasserstoff-Atomen zu Metall-Atomen an, während die Konzentration als Quotient der Zahl der Wasserstoff-Atome zur Gesamtzahl aller Metall- und Wasserstoff-Atome definiert ist.

Bei der elektrolytischen Beladung wird die Metallprobe in einen wasserstoffhaltigen Elektrolyten (z.B. stark verdünnte Schwefelsäurelösung) getaucht und als Kathode geschaltet. Anätzen oder Palladianen erhöht dabei die Durchlässigkeit der Metalloberfläche.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metall-Wasserstoff-Proben wurden aus der Gasphase beladen. Die verwendete Apparatur wurde von M. Schlereth aufgebaut und ist in seiner Dissertation beschrieben [Sch1989].

2.2.3 Charakterisierung

Die Messung des Druckabfalls während der Beladung aus der Gasphase ermöglicht bereits bei der Herstellung die zerstörungsfreie Bestimmung der Wasserstoff-Konzentration in der Probe. Ein analoges, jedoch zerstörendes Verfahren ist die Heißeextraktion. Dabei wird der Wasserstoff durch Erhitzen und wiederholtes Abpumpen aus der Probe entfernt. Der Gasdruck des desorbierten Wasserstoffs wird in einem definierten Volumen bei bekannter Temperatur gemessen und daraus die ursprüngliche Wasserstoff-Konzentration in der Probe ermittelt. Für ausreichend hohe Konzentrationen besteht eine weitere Möglichkeit darin, die aufgenommene Menge Wasserstoff durch Wiegen der Probe vor und nach der Beladung zu bestimmen. Des Weiteren kann aus röntgendiffraktometrischen Untersuchungen indirekt anhand der Gitteraufweitung die Konzentration abgeschätzt werden.

Die Wasserstoff-Konzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden durch Messung des Druckabfalls während der Beladung bestimmt. Zum Vergleich wurden die Konzentrationen der Niob- und Vanadium-Proben zusätzlich mittels Heißeextraktion bestimmt. Im Rahmen der Fehler stimmten die aus beiden Verfahren ermittelten Konzentrationen überein. Die verwendete Heißeextraktionsanlage ist in der Diplomarbeit von E. Bär beschrieben [Bar1991].

2.2.4 Palladium-Wasserstoff und Palladium-Silber-Wasserstoff

Das Palladium-Wasserstoff-System ist intensiv untersucht worden und gut verstanden [Ale1978]. Palladium ist das einzige (reine) Metall, dass auch bei hohen Wasserstoff-Konzentrationen duktil bleibt und bei Zimmertemperatur be- und entladen werden kann. In Abbildung 2.3 sind Löslichkeitsisothermen von Palladium-Wasserstoff dargestellt. Aufgetragen sind logarithmisch die Gleichgewichtsdrücke p_{H_2} des Wasserstoff-Gases über das Atomzahlverhältnis n in der Probe jeweils bei einer festen Temperatur. Aus ihrem Verlauf lässt sich das Phasendiagramm ableiten.

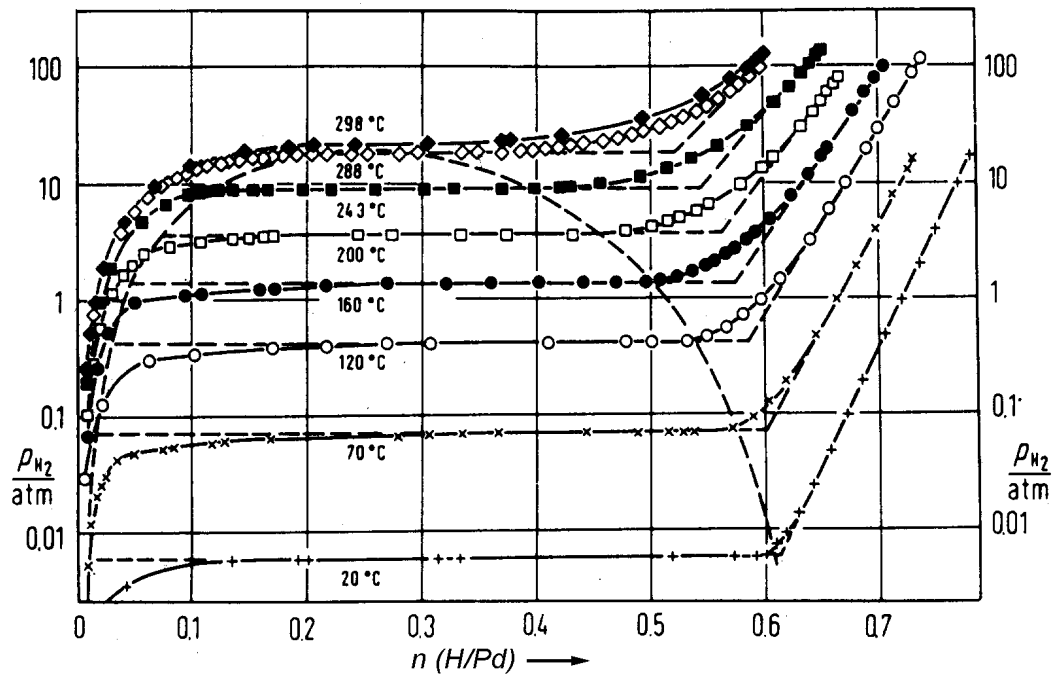


Abbildung 2.3:

Phasendiagramm von Palladium-Wasserstoff anhand von Löslichkeitsisothermen (aus [Wic1964]). Aufgetragen ist der Gleichgewichtsdruck p über das Atomzahlverhältnis n .

Man erkennt ein van-der-Waals-Gas ähnliches Verhalten. Der kritische Punkt liegt bei einer Temperatur von $T_{Kr} = 292\text{ °C}$, einem Wasserstoff-Gasdruck von $p_{Kr} = 20\text{ bar}$ und einem Atomzahlverhältnis von $n_{Kr} = 0,25$. Oberhalb des kritischen Punktes existiert eine homogene Lösungsphase. Unterhalb bildet sich ein Zwei-Phasen-Gebiet, auch Mischungslücke genannt, aus, das an dem nahezu horizontalen Verlauf der Löslichkeitsisothermen zu erkennen ist. Beide Phasen besitzen die gleiche Kristallstruktur (flächenzentriert kubisch) und unterscheiden sich lediglich in ihrer Dichte. In der Niedrig-Konzentrationsphase, der sog. α -Phase, ist der Wasserstoff weitestgehend statistisch auf den Zwischengitterplätzen verteilt. Bei höheren Konzentrationen kommt es aufgrund der zum großen Teil elastischen Wechselwirkung zur Ausbildung einer Hoch-Konzentrationsphase ohne langreichweitige Ordnung, der sog. α' -Phase.

Die Diffusionskonstante D des Wasserstoffs in Palladium kann im Temperaturbereich $230\text{ K} - 760\text{ K}$ annähernd durch ein Arrhenius-Verhalten beschrieben werden [Ale1978, Fuk1993, Wip1997]:

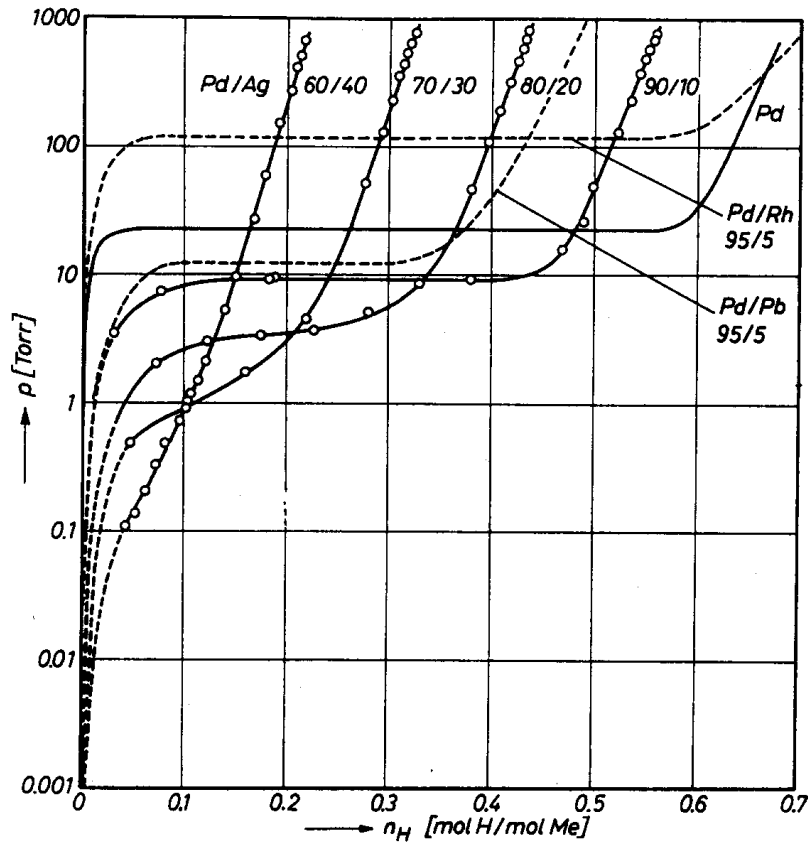


Abbildung 2.4:

Löslichkeitsisothermen bei 50°C für vier verschiedene Palladium-Silber-Legierungen und zum Vergleich für reines Palladium sowie $\text{Pd}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}$ und $\text{Pd}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}$ (aus [Bro1965]).

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

mit der Aktivierungsenergie $E_a = 230 \text{ meV}$, dem präexponentiellen Faktor $D_0 = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k_B .

Das Hinzulegieren von Metallen beeinflusst das chemische Potential des Wasserstoffs und kann das Lösungsverhalten entscheidend verändern. Aufgrund der unterschiedlichen lokalen Verteilung der einzelnen Atomsorten sind die Zwischengitterplätze nicht mehr energetisch gleichwertig. Im Vergleich zum reinen Metall liegen energetisch günstigere und ungünstigere Plätze vor. Eine Hoch-Konzentrationsphase erfordert somit auch das Besetzen von energetisch ungünstigeren Plätzen, was die

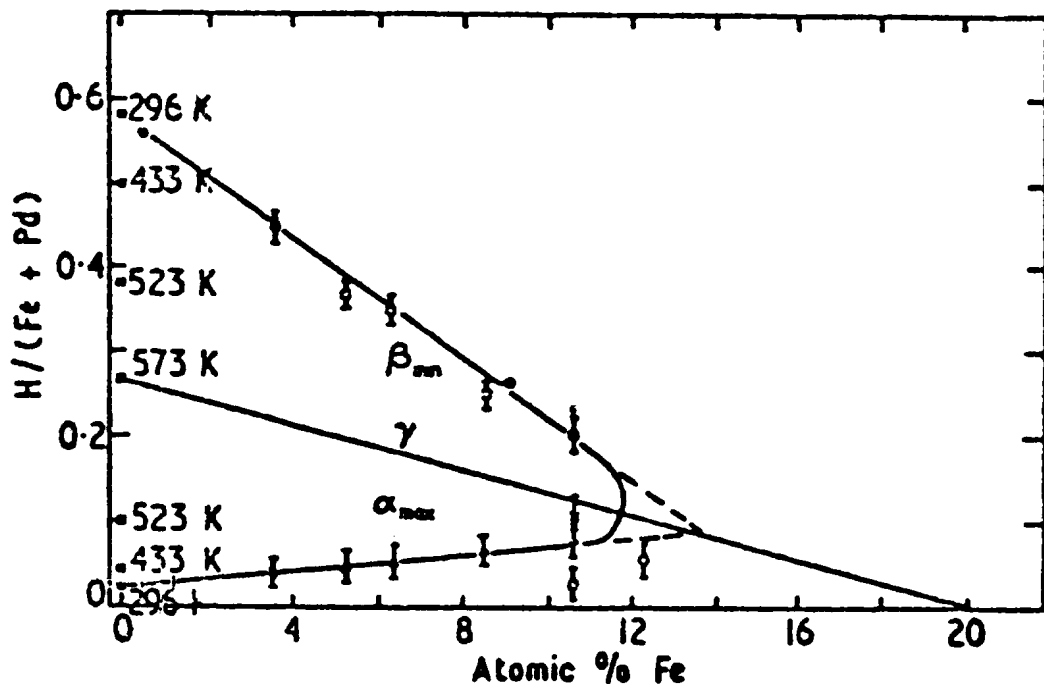


Abbildung 2.5:

Phasendiagramm von Palladium-Eisen-Wasserstoff. Für die Temperatur von 296 K ist die Grenze des Zwei-Phasen-Gebietes eingezeichnet. α_{max} und $\beta_{min} = \alpha'_{min}$ bezeichnen die jeweiligen Wasserstoff-Atomzahlverhältnisse an den Phasengrenzen. Die gerade Linie repräsentiert die Abhängigkeit des kritischen Punktes γ vom Eisen-Atomzahlverhältnis (aus [Car1972]).

Ausbildung dieser Phase erschwert. Der Zusatz von Silber in Palladium unterdrückt daher die Ausbildung des Zwei-Phasen-Gebietes. Abbildung 2.4 zeigt Löslichkeitsisothermen bei 50 °C für vier verschiedene Palladium-Silber-Legierungen und zum Vergleich für reines Palladium sowie Palladium-Blei und Palladium-Rhenium. Aufgetragen ist erneut logarithmisch der Gleichgewichtsdruck p des Wasserstoff-Gases über das Atomzahlverhältnis n_H .

Man erkennt mit zunehmendem Silber-Anteil eine Reduktion sowohl des Zwei-Phasen-Gebietes als auch des zugehörigen Gleichgewichtsdrucks. Bei einem Silber-Anteil von 30 % ist – bei 50 °C – bereits kein horizontaler Verlauf der Löslichkeitsisotherme mehr zu beobachten. Die Ausbildung des Zwei-Phasen-Gebietes ist vollständig unterdrückt. Die kritische Temperatur ist für diese Legierung unter 50 °C gesunken.

Palladium-Silber-Legierungen sind aufgrund der hohen Löslichkeit und großen Diffusionsraten von Wasserstoff und der zugleich aufrecht erhaltenen Duktilität des

Materials auch von technischer Relevanz. Ein ausreichend hoher Silber-Anteil gewährleistet zudem eine kritische Temperatur unterhalb Zimmertemperatur, was – bei Zimmertemperatur – die Ausbildung nur einer homogenen Lösungsphase ermöglicht. Sie werden daher in Diffusionszellen zur Reinigung von kontaminiertem Wasserstoff-Gas eingesetzt.

Einfluss von Eisen

Die in Kapitel 4 untersuchten nanokristallinen Palladium-Silber-Legierungen wurden durch mechanisches Mahlen hergestellt. Durch den Mahlbehälter und die Kugeln aus Stahl werden die Proben mit Eisen kontaminiert. Im Folgenden wird daher der Einfluss von Eisen kurz diskutiert. In Abbildung 2.5 ist das Phasendiagramm des Palladium-Eisen-Wasserstoff-Systems dargestellt. Darin ist das Atomzahlverhältnis Wasserstoff zu Metall über das Atomzahlverhältnis Eisen zu Palladium in Atomprozent aufgetragen. Für die Temperatur von 296 K ist die Grenze des Zwei-Phasen-Gebietes als durchgezogene Linie eingezeichnet. α_{max} und $\beta_{min} = \alpha'_{min}$ bezeichnen die jeweiligen Wasserstoff-Atomzahlverhältnisse an den Phasengrenzen. Zum Vergleich sind für das reine Palladium-Wasserstoff-System zusätzlich die Grenzen des Zwei-Phasen-Gebietes für 433 K, 523 K und 573 K eingezeichnet. Die mit γ bezeichnete gerade Linie repräsentiert die Abhängigkeit des Atomzahlverhältnisses Wasserstoff zu Metall am kritischen Punkt vom Atomzahlverhältnis Eisen zu Palladium.

Man erkennt, dass durch Zulegieren von Eisen die Ausbildung des Zwei-Phasen-Gebietes unterdrückt wird. Für typische Eisen-Konzentrationen im Bereich bis 2,5 Atomprozent ist der Effekt auf die α -Phase relativ gering. Allerdings tritt die reine α' -Phase bei merklich geringeren Wasserstoff-Atomzahlverhältnissen auf. Für die Diskussion der Löslichkeitsisothermen in Kapitel 4 wird dies von Bedeutung sein.

2.3 Neutronenspektroskopie

Die Neutronenspektroskopie zählt zu den wichtigsten Methoden zur Untersuchung kondensierter Materie. Mit Hilfe von Neutronen kann man erfahren, "wo die Atome sind und was sie tun" [Roy1994]. In diesem Abschnitt werden einige Eigenschaften der Neutronen dargestellt, die sie für die Untersuchung kondensierter Materie so interessant machen. Des Weiteren werden der allgemeine Aufbau und die prinzipielle Funktionsweise des in dieser Arbeit verwendeten Neutronenspektrometers erläutert. Den Abschluss dieses Abschnitts bilden grundsätzliche Überlegungen zur Analyse von Neutronenspektren, die zum Begriff der Streufunktion führen.

2.3.1 Eigenschaften der Neutronen

Neutronen sind zusammen mit den Protonen die Bestandteile der Atomkerne. Im Gegensatz zu Protonen und Elektronen sind Neutronen elektrisch neutral. Ihre Wechselwirkung mit kondensierter Materie ist daher relativ schwach. Mit Neutronen können somit auch große Proben (Dicken im Bereich von mm) zerstörungsfrei untersucht werden.

Neutronen besitzen ein magnetisches Moment und sind damit auch zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften der Probe geeignet.

Für nicht-relativistische Neutronen ist ihre Energie E mit der de Broglie-Wellenlänge λ über folgende Beziehung verknüpft:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad \text{mit } k = \frac{m_n v}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.4)$$

bzw.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}} \quad (2.5)$$

Dabei ist $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 6,5822 \cdot 10^{-16}$ eVs proportional zum Planckschen Wirkungsquantum h , k der Betrag des Wellenzahlvektors, $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ kg die Neutronenmasse und v die Geschwindigkeit der Neutronen.

Die Energie-Wellenlänge-Beziehung von Neutronen ist für spektroskopische und strukturelle Untersuchungen an kondensierter Materie besonders günstig. Die für die Spektroskopie an Festkörpern interessanten Energien, wie z.B. die der Phononen, liegen im Bereich 0,1 meV – 1 eV. Neutronen dieser Energien besitzen gemäß Gleichung (2.5) Wellenlängen im Bereich von 3 nm – 0,03 nm. Die Wellenlängen entsprechen den typischen atomaren Abständen von einigen 10^{-10} m in Festkörpern. Neutronen können somit sowohl in der Neutronendiffraktometrie zur Untersuchung von Strukturen als auch in der inelastischen Neutronenstreuung zur Untersuchung dynamischer Prozesse verwendet werden.

Im Vergleich zu Neutronen besitzen Röntgenstrahlen obiger Wellenlängen Energien im Bereich von einigen Kiloelektronenvolt, was die Detektion von Energieänderungen im Bereich einiger Millielektronenvolt deutlich erschwert.

In einem Neutronenstreuexperiment ist sowohl der Impulsübertrag $\hbar\vec{Q}$ als auch der Energieübertrag $\hbar\omega$ der Neutronen auf die Probe eindeutig durch den einfallenden Wellenzahlvektor \vec{k}_i , den ausfallenden Wellenzahlvektor \vec{k}_f und den Streuwinkel 2Θ bestimmt:

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2.6)$$

$$\hbar Q = \hbar |\vec{Q}| = \hbar \sqrt{|\vec{k}_i|^2 + |\vec{k}_f|^2 - 2 |\vec{k}_i| |\vec{k}_f| \cos(2\Theta)} \quad (2.7)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \left(|\vec{k}_i|^2 - |\vec{k}_f|^2 \right)}{2m_n} \quad (2.8)$$

Bei einem positiven Energieübertrag $\hbar\omega$ gibt das Neutron bei dem Streuprozess Energie an die Probe ab, z.B. durch Erzeugung eines Phonons. Bei einem negativen Energieübertrag $\hbar\omega$ gewinnt das Neutron bei dem Streuprozess Energie aus der Probe, z.B. durch Vernichtung eines Phonons.

2.3.2 Neutronenquellen und Flugzeitspektrometer

Neutronenquellen

Weltweit existieren verschiedene Arten von Neutronenquellen. In Hochflussreaktoren (z.B. am Institut Laue Langevin, Grenoble [ILL]; Forschungsreaktor II, München [FRM]) werden kontinuierlich Neutronen durch kontrollierte Kernspaltung erzeugt. In gepulsten Reaktoren (IBR II, Dubna [FLNP]) wird die Zahl der Kernspaltungen und somit die Zahl der produzierten Neutronen durch Neutronen reflektierende Rotoren so gesteuert, dass periodisch Neutronenpulse hoher Intensität entstehen. Ebenfalls gepulste Neutronenquellen sind Spallationsquellen (z.B. ISIS, Chilton [ISIS]). Die Neutronenpulse hoher Intensität werden erzeugt, indem hochenergetische Teilchen (z.B. Protonen) auf Metall-Targets (z.B. Tantal) geschossen werden und die Targetatome anschließend unter Aussendung von Neutronen zerfallen.

Allen Neutronenquellen gemein ist eine breite Energieverteilung der produzierten Neutronen. Je nach gewünschter Anwendung können bestimmte Energiebereiche herausgefiltert werden. Thermische Neutronen ($10 \text{ meV} < E < 100 \text{ meV}$) werden durch Thermalisierung in einem Moderator (z.B. Schweres Wasser, Graphit) gewonnen. Neutronenleiter führen die kalten Neutronen ($E < 10 \text{ meV}$) durch Totalreflexion zu den einzelnen Instrumenten.

Monochromatoren

Monochromatoren dienen der Selektion von Neutronen einer möglichst scharfen Energie aus einem "weißen" Neutronenstrahl.

In Kristallmonochromatoren wird mit Hilfe der Bragg-Bedingung durch Streuung die gewünschte Wellenlänge ausgewählt. Mechanische Monochromatoren, sog. Chopper, wirken als Geschwindigkeitsfilter. Sie bestehen aus zwei oder mehreren rotierenden Scheiben mit schmalen Öffnungsschlitzten. Die Scheiben selbst sind mit einem Neutronen absorbierenden Material überzogen. In Abhängigkeit der Abstände zwischen den Scheiben und der Phasenunterschiede der Schlitze können nur Neutronen bestimmter Geschwindigkeiten passieren.

Detektoren

Neutronen werden typischerweise indirekt durch elektrisch geladene Zerfallsprodukte nach einem Neutroneneinfang nachgewiesen. Als Detektormaterial dient häufig gasförmiges Helium ^3He . Die Neutroneneinfangsreaktion von ^3He lautet



Sie besitzt im Vergleich zu den Einfangsreaktionen anderer Elemente einen großen Wirkungsquerschnitt von etwa 5000 barn ².

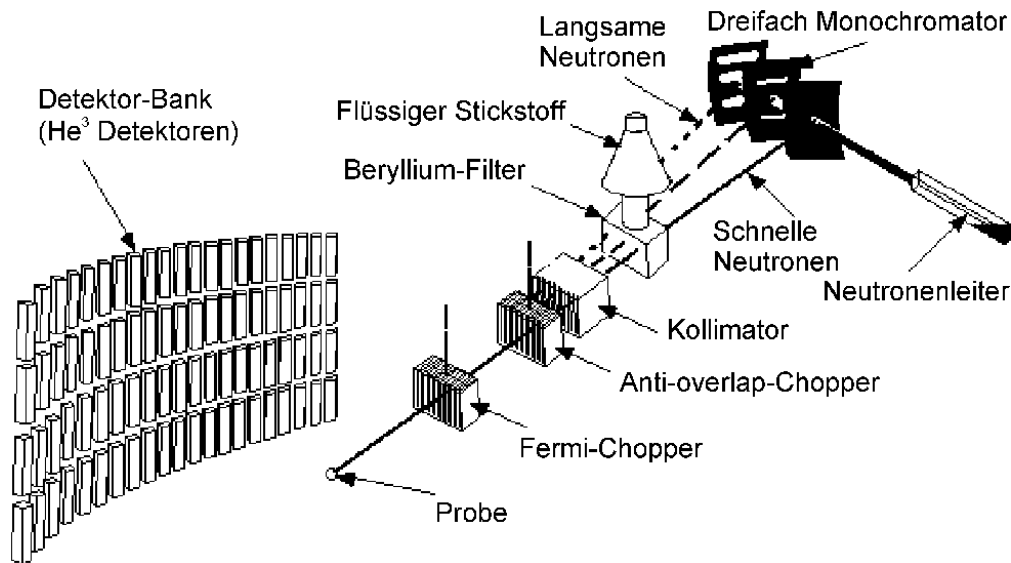
Flugzeitspektrometer

In einem Flugzeitspektrometer werden die Energien der gestreuten Neutronen aufgelöst, indem die Zeit gemessen wird, die die Neutronen benötigen um eine definierte Strecke zurückzulegen.

Am Beispiel des IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble, wird im Folgenden näher auf den Aufbau und das Messprinzip eines Flugzeitspektrometers eingegangen. In Abbildung 2.6 ist schematisch der Aufbau des IN6 dargestellt [ILL].

Mittels eines Neutronenleiters werden die Neutronen von der Quelle zum Kristallmonochromator des Instruments geführt, der aus drei gekrümmten Graphit-Kristallen besteht. Die Krümmung bewirkt eine Fokussierung des Neutronenstrahls auf den Ort der Probe. Die bei der Bragg-Streuung an den Graphit-Kristallen auftretenden Reflexe höherer Ordnung werden durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Beryllium-Filter entfernt. Der nun monochromatische Neutronenstrahl wird durch sog. Fermi-Chopper in kurze Pulse zerhackt. Die Messelektronik ist mit der Pulsfrequenz der Neutronen gekoppelt und setzt jeweils mit dem Auftreffen eines Pulses auf die Probe einen Zeitnullpunkt. Mit konstanter Zeitkanalbreite liest nun eine Vielkanal-Zählelektronik die ^3He -Detektoren aus. Für jeden Zeitkanal lässt sich die Energie der detektierten Neutronen aus der Energie der einfallenden

²1 barn = 10^{-28} m^2

**Abbildung 2.6:**

Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble (aus [ILL]).

Neutronen und der zurückgelegten Strecke berechnen. Die Detektoren sind im gleichen Abstand jedoch in unterschiedlichen Winkeln zur Probe angeordnet, so dass gleichzeitig Energie auflösende Flugzeitspektren für mehrere Streuwinkel gemessen werden. Vor der Probe ist ein Monitor genannter Detektor platziert (in der Abbildung 2.6 nicht zu sehen), der einen sehr kleinen Teil der einfallenden Neutronen zählt. Seine Zählrate ist ein Maß für die Intensität des einfallenden Neutronenpulses. Die gemessenen Flugzeitspektren können somit über die Zählrate des Monitors auf die Intensität des Neutronenpulses normiert werden.

2.3.3 Analyse von inelastischen Neutronenspektren

In diesem Abschnitt wird eine kurze Einführung in die Auswertung von inelastischen Neutronenspektren gegeben. Es werden der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt sowie die kohärente und inkohärente Streufunktion vorgestellt. Eine ausführliche Einführung in die Methode der Neutronenstreuung befindet sich in [Sch1972, Win1981, Lov1984, Bee1988].

Doppeldifferentieller Wirkungsquerschnitt

Die interessierende Messgröße bei einem inelastischen Neutronenstreuexperiment ist der doppeldifferentielle Wirkungsquerschnitt $\partial^2\sigma/(\partial\Omega\partial\omega)$. Er ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron in das Raumwinkelement $\partial\Omega$ gestreut wird und eine Energieänderung zwischen $\hbar\omega$ und $\hbar(\omega + \partial\omega)$ erfahren hat.

Bei Flugzeitspektren wird allerdings nicht direkt die Energieänderung sondern die Flugzeit gemessen. Die eigentliche Messgröße ist proportional zu $\partial^2\sigma/(\partial\Omega\partial\tau)$ und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron mit einer Flugzeit zwischen τ und $\tau + \partial\tau$ in das Raumwinkelement $\partial\Omega$ gestreut wird. Daraus ergibt sich der doppeldifferentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\tau} \cdot \frac{\partial\tau}{\partial\omega} \quad (2.10)$$

Streufunktion

Der doppeldifferentielle Wirkungsquerschnitt $\partial^2\sigma/(\partial\Omega\partial\omega)$ kann für ein Neutronenstreuexperiment wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} \left(\sigma_{coh} \cdot S_{coh}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{inc} \cdot S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \right) \quad (2.11)$$

wobei \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Neutronen, σ_{coh} der kohärente und σ_{inc} der inkohärente Wirkungsquerschnitt ist. Die Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$ (auch Streugesetz oder dynamischer Strukturfaktor genannt) wurde bereits in den kohärenten und den inkohärenten Anteil, $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$ und $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ aufgespalten. Mit dieser Darstellung erreicht man eine Trennung der Beiträge der Neutronen und der Probe. Die Neutronen gehen ausschließlich in den Phasenfaktor $|\vec{k}_f|/|\vec{k}_i|$ ein und die Struktur und Dynamik der Probe sind allein in der Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$ enthalten.

Der kohärente Anteil der Streufunktion lässt sich als Fourier-Transformation der Van Hove-Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$, der inkohärente als Fourier-Transformation der Van Hove-Selbstkorrelationsfunktion $G_S(\vec{r}, t)$ darstellen [Hov1954, Lov1984, Sch1972]:

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, t) \cdot e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (2.12)$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_S(\vec{r}, t) \cdot e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (2.13)$$

Für den Fall, dass die Probe klassisch beschrieben werden kann, kann der Ortsoperator \vec{r} durch den Ortsvektor ersetzt werden. In diesem Fall gibt $G(\vec{r}, t) d\vec{r}$ die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t am Ort \vec{r} ein Teilchen zu finden, falls zur Zeit $t = 0$ am Ort $\vec{r} = 0$ irgendein Teilchen gewesen ist. $G_S(\vec{r}, t) d\vec{r}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t am Ort \vec{r} ein Teilchen zu finden, falls zur Zeit $t = 0$ am Ort $\vec{r} = 0$ dasselbe Teilchen gewesen ist.

Aus der kohärenten Streufunktion erhält man Informationen über die räumlichen Korrelationen (z.B. die Gitterstruktur der Probe) und kollektiven Bewegungen der Probe. Sie zeigen sich im Streuexperiment in den Interferenzeffekten. In Diffraktionsmessungen und Messungen der Phononendispersionskurven wird daher die kohärente Streufunktion untersucht.

Die inkohärente Streufunktion beinhaltet keine Interferenzeffekte, in ihr geht die Bewegung einzelner Teilchen ein. Bei Messungen der Selbst-Diffusion und der Zustandsdichte der Schwingungen wird daher die inkohärente Streufunktion untersucht.

Wasserstoff hat einen im Vergleich zu Metallen großen (inkohärenten) Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{inc,H} = 80,26$ barn ($\sigma_{coh,H} = 1,757$ barn) [Sea1992], so dass bereits niedrige Wasserstoff-Konzentrationen beobachtet werden können. $\sigma_{inc,H}$ ist in etwa 20 mal größer als typische Wirkungsquerschnitte von Metallen. So gilt z.B. für Palladium $\sigma_{inc,Pd} = 0,093$ barn und $\sigma_{coh,Pd} = 4,39$ barn [Sea1992]. Außerhalb von Bragg-Reflexen und bei ausreichend hoher Wasserstoff-Konzentration überwiegt daher der inkohärente Streubeitrag des Wasserstoffs. Die Streufunktion kann in diesem Fall näherungsweise durch die inkohärente Streufunktion beschrieben werden.

Im Folgenden werden die inkohärenten Streufunktionen für die Streuung durch Gitterschwingungen und durch Diffusion vorgestellt. Sie sind für die Diskussionen in Kapitel 3 und Kapitel 5 von Bedeutung.

Inkohärente Streufunktion durch Gitterschwingungen

Ausgangspunkt für die inkohärente Streufunktion durch Gitterschwingungen ist die intermediäre Streufunktion $S_{inc}(\vec{Q}, t)$, die man durch einmalige Fourier-Transformation der Van Hove-Selbstkorrelationsfunktion vom Ortsraum in den Q -Raum erhält (siehe Gleichung (2.13))

$$S_{inc}(\vec{Q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_S(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.14)$$

Für Streuung durch Gitterschwingungen ergibt sich [Lov1984]

$$S_{inc,vib}(Q, t) = \exp \left(-\frac{\hbar Q^2}{2M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega} \left(\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \frac{\cosh\left(\omega\left(it + \frac{\hbar}{2k_B T}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) d\omega \right) \quad (2.15)$$

wobei M die Masse des schwingenden Teilchens und $f(\omega)$ die auf 1 normierte Zustandsdichte ist. Durch Einsetzen der Zustandsdichte und einmaliger Fourier-Transformation in den Frequenzraum erhält man die gesuchte Streufunktion $S_{inc}(Q, \omega)$.

Im Folgenden werden unterschiedliche Frequenz-Abhängigkeiten der Zustandsdichte eingeführt, die für Kapitel 3 von Bedeutung sind.

Quadratische Zustandsdichte Für gewöhnliches grob-polykristallines Material lässt sich die Zustandsdichte bei niedrigen Frequenzen mit dem Debye-Modell beschreiben. Nach dem Debye-Modell besitzt die Zustandsdichte $f(\omega)$ bis zu einer Abschnidefrequenz ω_D eine quadratische Abhängigkeit von der Frequenz ω , für größere Frequenzen ist sie Null:

$$f(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 & \text{für } \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases} \quad \text{mit } \int_0^\infty f(\omega) d\omega = 1 \quad (2.16)$$

Nicht-quadratische Zustandsdichte Für nanokristalline Materialien werden aufgrund experimenteller Ergebnisse [Stu1998] und theoretischer Überlegungen [Kar1998, Der2001] bei niedrigen Frequenzen Zustandsdichten der Form $f(\omega) \propto \omega$ und $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ diskutiert. Analog zum Debye-Modell kann eine obere Abschnidefrequenz ω_0 definiert werden, womit sich die Zustandsdichten wie folgt darstellen lassen:

$$f(\omega) = \begin{cases} \frac{s+1}{\omega_0^{s+1}} \omega^s & \text{für } \omega \leq \omega_0 \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_0 \end{cases} \quad \text{mit } \int_0^\infty f(\omega) d\omega = 1 \quad (2.17)$$

mit dem Exponenten der Frequenz-Abhängigkeit $s = 1$ bzw. $s = 1,5$.

Im Streuexperiment machen sich Zustandsdichten mit $1 \leq s < 2$ als quasielastische Verbreiterung ähnlich der Streuung durch Diffusion bemerkbar (siehe dazu auch Kapitel 3.4.1, Seite 40).

Eine Besonderheit stellt die lineare Zustandsdichte dar. Wie in Kapitel 3.4 gezeigt wird, divergieren die Schwingungsamplituden für $\omega = 0$. Das bedeutet, dass keine elastische Streuung (Null-Phonon-Prozess) stattfindet, sondern ausschließlich Multi-Phononen-Prozesse beliebig hoher Ordnung auftreten. In der Realität können die Schwingungsamplituden nicht beliebig groß werden, so dass für ausreichend niedrige Frequenzen Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten müssen. Auf diese niederfrequente Grenze wird in Kapitel 3.5 noch einmal eingegangen.

Inkohärente Streufunktion durch Diffusion

Diffusion führt zu einer quasielastischen Verbreiterung. Unter der Annahme einer langreichweitigen isotropen Sprungdiffusion mit konstanter Sprungweite ergibt sich für die Streufunktion durch Diffusion [Bee1988]:

$$S_{inc,diff}(Q,\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega(Q)]^2} \quad (2.18)$$

Gleichung (2.18) beschreibt eine Lorentz-Linie mit einer Q -abhängigen Breite $\Delta\omega(Q)$.

Für die Linienbreite $\Delta\omega(Q)$ ergibt sich folgender Ausdruck

$$\Delta\omega(Q) = \nu \left(1 - \frac{\sin(Ql)}{Ql} \right) \quad \text{mit } \nu = \frac{6D}{l^2} \quad (2.19)$$

mit der Sprungrate ν , der Sprungweite l und der Diffusionskonstanten D .

Auswertung der Spektren

Üblicherweise wird zur Auswertung von Neutronenspektren eine aus theoretischen Überlegungen gewonnene Streufunktion an die gemessenen Spektren angepasst. Der Zusammenhang der Streufunktion mit der Messgröße doppeltdifferentieller Wirkungsquerschnitt ist bereits auf Seite 22 aufgezeigt worden. Bei der Anpassung ist zu beachten, dass die Messung nicht mit einer δ -förmigen Auflösung erfolgt. Die Auflösung des Spektrometers kann durch das Spektrum eines rein elastisch streuenden Materials gewonnen werden. Typischerweise wird dazu überwiegend inkohärent streuendes Vanadium bei tiefen Temperaturen verwendet.

Die Anpassung der Modellfunktionen an die Messdaten erfolgte in dieser Arbeit mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Mit Hilfe eines Marquardt-Algorithmus [Bev1969] wurde die Größe

$$\chi_{red}^2 = \frac{1}{k - n - 1} \sum_{i=1}^k \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - f(x_i, a_j))^2 \quad (2.20)$$

minimiert. Dabei bezeichnet y_i die k Messpunkte an den Stellen x_i , σ_i deren statistische Fehler und $f(x_i, a_j)$ die Modellfunktion in Abhängigkeit der n freien Parameter a_j . Die Standardabweichungen, die sich für die Parameter a_j berechnen lassen, erfassen nur statistische Fehler, systematische Fehler bleiben unberücksichtigt.

Für die Auswertung der Messdaten wurden Computerprogramme in Fortran 77 und Fortran 90 geschrieben.

3 Niederfrequente Schwingungen und Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium

In diesem Kapitel wird ein neutronenspektroskopisches Experiment zur Bestimmung der niederfrequenten Schwingungen und der Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium vorgestellt.

3.1 Einführung und Motivation

Nanokristalline Materialien besitzen interessante neuartige Eigenschaften (siehe dazu Abschnitt 2.1), deren Ursachen noch nicht abschließend geklärt sind. Aufgrund der kleinen Korngrößen befinden sich relativ viele Atome in den Bereichen der Korngrenzen. Die Kenntnis der Struktur und Dynamik dieser Atome ist daher für das Verständnis nanokristalliner Materialien von großer Bedeutung.

Aus experimentellen Untersuchungen mittels Neutronenspektroskopie [Suz1995, Ful1995, Tra1995, Ful1996, Fra1997] und Kern- γ -Spektroskopie [Ful1997] sowie theoretischen Überlegungen [Wol1995, Wan1996, Kar1998, Der2001] ist bekannt, dass die Zustandsdichte der Schwingungen für niedrige Frequenzen in nanokristallinen Materialien höher ist als in grob-polykristallinen gleicher chemischer Zusammensetzung. Ein Verhalten, das auch von metallischen Gläsern bekannt ist. So sind Zustandsdichten der Form $f(\omega) \propto \omega^{1,33}$ [Suc1980] und $f(\omega) \propto \omega^{1,75}$ [Suc1981] für Energien $\hbar\omega$ zwischen 4 meV und 7 meV beobachtet worden. Im Falle der metallischen Gläser werden neben der strukturellen Unordnung auch anharmonische Effekte diskutiert [Sch2002]. Die Rechnungen zu den Zustandsdichten in nanokristallinen Materialien, wie sie von [Kar1998, Der2001] durchgeführt wurden, führen allerdings bereits in der harmonischen Näherung zu Zustandsdichten der Form $f(\omega) \propto \omega$ [Kar1998] bzw. $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ [Der2001]. Im Folgenden wird daher das Schwingungsverhalten der Atome stets in der harmonischen Näherung betrachtet. Dies gilt insbesondere für das Berechnungsverfahren der Streufunktion in Abschnitt 3.4.1.

Ob für das in nanokristallinen Materialien gefundene Verhalten die Atome in den Korngrenzen verantwortlich sind oder es andere Ursachen hat, konnte in den zuvor erwähnten Experimenten nicht geklärt werden. Von nanokristallinem Palladium ist allerdings bekannt, dass sich Wasserstoff bevorzugt in den Korngrenzen einlagert [Mut1987, Stu1992, Str2001]. Diese Lokalisierung des Wasserstoffs wurde in einem Spin auflösenden neutronenspektroskopischen Experiment ausgenutzt um die Zustandsdichte der Schwingungen in den Korngrenzen von nanokristallinem Palladium indirekt zu messen [Stu1998]. Im Falle niedriger Frequenzen folgt der Wasserstoff den Schwingungen der ihn umgebenden Palladium-Atome. Diese Schwingungen des Wasserstoffs werden als Bandmoden bezeichnet. Unter der Annahme, dass dies auch mit gleicher Amplitude erfolgt, ergibt sich ein proportionaler Zusammenhang für die lokalen Zustandsdichten $f_H(\omega)$ des Wasserstoffs und $f_{Pd,KG}(\omega)$ des Palladiums in den Korngrenzen

$$f_H(\omega) = f_{Pd,KG}(\omega) \frac{M_H}{M_{Pd}} \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} f_{Pd,KG}(\omega) d\omega = 1 \quad (3.1)$$

Die Proportionalitätskonstante ist dabei das Verhältnis der Massen M_H eines Wasserstoff-Atoms und M_{Pd} eines Palladium-Atoms.

Die Analyse der Neutronenspins ermöglicht eine Separation der kohärenten und inkohärenten Streubeiträge, was aufgrund der Wirkungsquerschnitte einer Separation der Streubeiträge durch Palladium und Wasserstoff gleichkommt (siehe dazu Kapitel 2.3.3, Seite 23).

Die Analyse des inkohärenten Streubeitrags – Schwingungen der Wasserstoff-Atome – ergab, dass die lokale Zustandsdichte des Wasserstoffs und somit auch die der Palladium-Atome in den Korngrenzen für niedrige Frequenzen relativ gut mit einem linearen Verlauf beschrieben werden konnte. In Abbildung 3.1 ist eine grafische Darstellung der Ergebnisse zu sehen. Darin ist die lokale Zustandsdichte des Wasserstoffs über der Anregungsenergie für zwei Temperaturen aufgetragen. Des Weiteren ist die Anpassung einer linearen Zustandsdichte eingezeichnet, die zu einer maximalen Abschneideenergie von 12 meV führte (siehe dazu Kapitel 2.3.3, Seite 24). Die instrumentelle Auflösung erlaubte eine Bestimmung der Zustandsdichte bis hinab zu etwa 0,5 meV.

Der kohärente Streubeitrag resultiert aus den Beiträgen sowohl der Palladium-Atome in den Körnern als auch der in den Korngrenzen. Die überwiegende Zahl der Palladium-Atome befindet sich allerdings in den Körnern, so dass praktisch nur deren Beitrag zu beobachten ist. Die Analyse des kohärenten Streubeitrags ergab daher das zu erwartende Debye-Verhalten, d.h. die über alle Palladium-Atome gemittelte Zustandsdichte zeigte eine quadratische Abhängigkeit von der Frequenz.

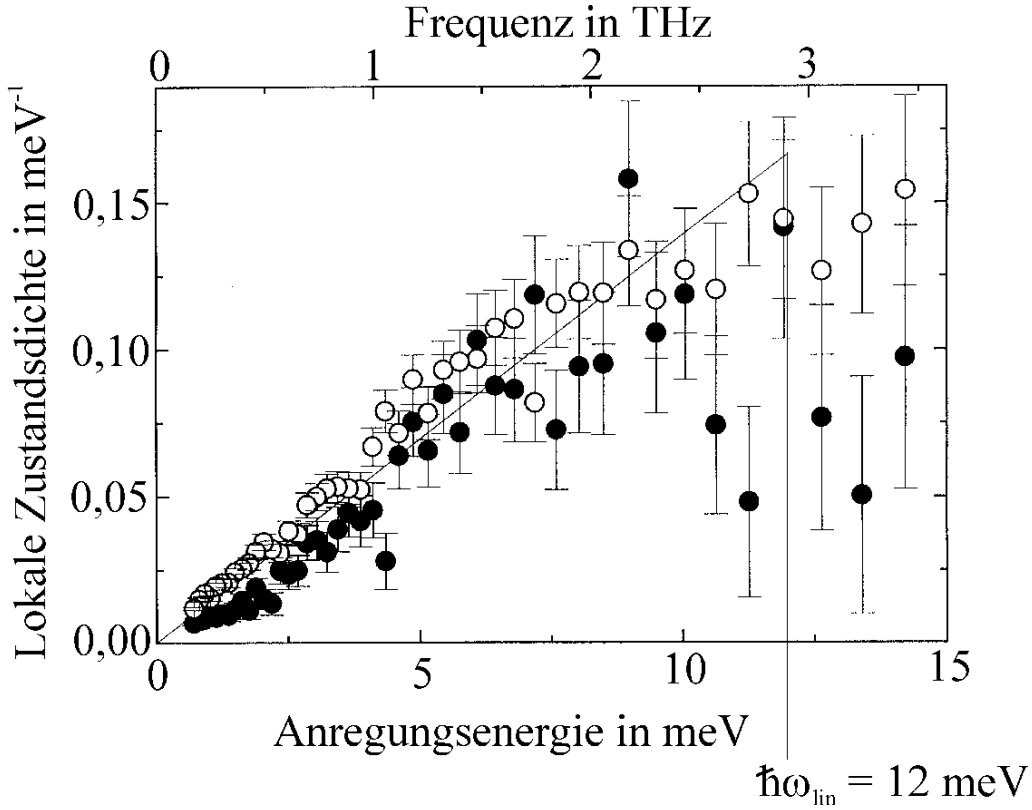


Abbildung 3.1:

Lokale Zustandsdichte der Wasserstoff- bzw. Palladium-Atome in den Korngrenzen – berechnet aus Neutronenstreuenspektren von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium. Die ausgefüllten Symbole stammen von einer Messung bei 200 K, die offenen von einer Messung bei 280 K. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine lineare Zustandsdichte mit einer oberen Abschneideenergie von 12 meV (aus [Stu1998]).

In Abbildung 3.2 sind schematisch die abgeleiteten lokalen Zustandsdichten für Wasserstoff in den Korngrenzen und für Palladium in den Korngrenzen und in den Körnern dargestellt. Aufgrund des kleinen Faktors $\frac{M_H}{M_{Pd}}$ ist nur ein geringer Anteil der Zustände des Wasserstoffs im niederfrequenten linearen Bereich zu finden. Die Mehrzahl der Zustände liegt im Bereich der hochfrequenten lokalen Moden. Die Zustandsdichte der Palladium-Atome in den Korngrenzen zeigt den linearen Verlauf, für die Palladium-Atome in den Körnern ergibt sich das übliche Debye-Verhalten mit einer quadratischen Zustandsdichte. Die oberen Abschneidefrequenzen der Zustandsdichten sind mit ω_D (Debye-Frequenz) und ω_0 bezeichnet.

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 auf Seite 24 erwähnt, führen Zustandsdichten $f(\omega) \propto \omega^s$ mit $1 \leq s < 2$ ähnlich wie Diffusion in einem inelastischen Neutronenstreuexperiment.

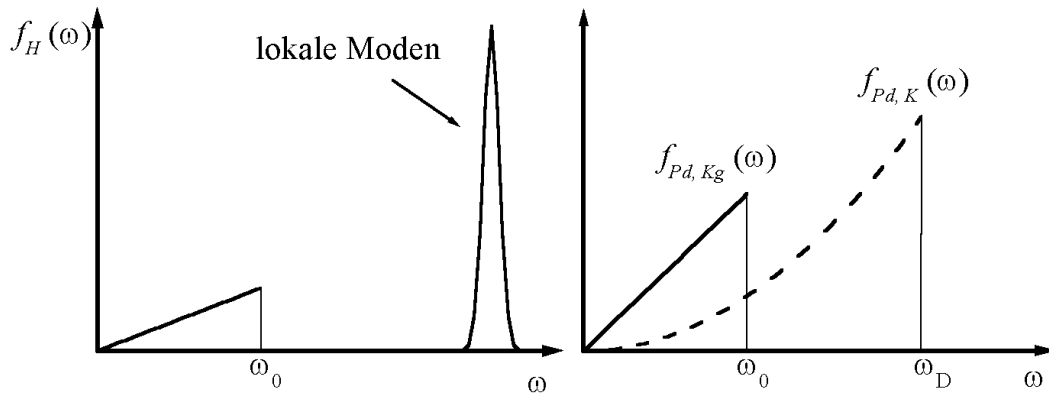


Abbildung 3.2:

Das linke Diagramm zeigt eine schematische Darstellung der lokalen Zustandsdichte $f_H(\omega)$ von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium. Im rechten Diagramm ist die lokale Zustandsdichte $f_{Pd,Kg}(\omega)$ des Palladiums in den Korngrenzen und die lokale Zustandsdichte $f_{Pd,K}(\omega)$ des Palladiums in den Körnern dargestellt.

ment zu einer quasielastischen Verbreiterung. Eine Unterscheidung beider Beiträge ist ohne weiteres nicht möglich.

Ziel des hier vorgestellten Experimentes ist es, genau diese Unterscheidung zu realisieren und somit nähere Informationen über die Zustandsdichte und die Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium zu erhalten.

Um den alleinigen Einfluss der Gitterschwingungen beobachten zu können musste eine quasielastische Verbreiterung durch Diffusion ausgeschlossen werden. Bei ausreichend tiefen Temperaturen ist die Diffusionskonstante zu klein um instrumentell aufgelöst werden zu können. Daher wurden Neutronenstreuungen in dem Temperaturbereich von 290 K bis hinunter zu 2 K durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.4.1 ab Seite 39 gezeigt wird, verändert sich die Streuintensität durch Gitterschwingungen annähernd linear mit der Temperatur. Für die quasielastische Verbreiterung durch Diffusion gilt dies nicht (siehe Abschnitt 2.3.3, Seite 25). Die Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten sollte somit Aufschluss darüber geben können, welche Spektren keine Verbreiterung mehr durch Diffusion aufweisen. Die Bestimmung der Zustandsdichte der Gitterschwingungen bei tiefen Temperaturen könnte dann eine Analyse der Wasserstoff-Diffusion bei höheren Temperaturen ermöglichen.

3.2 Experiment

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Details zu den Proben und den neutronenspektroskopischen Messungen erläutert.

3.2.1 Probeneigenschaften

Die nanokristalline Palladium-Probe bestand aus 16 kreisrunden Plättchen mit einem Durchmesser von ungefähr 9,6 mm und einer Dicke von 0,5 mm. Sie wurden mittels Edalgaskondensation (siehe dazu Abschnitt 2.1.2, Seite 7) aus Palladium-Pulver der Reinheit 99,95 % hergestellt. Das Pulver wurde von der Firma Heraeus GmbH, Hanau, bezogen. Die Gesamtmasse aller Plättchen betrug 5,4 g. Die aus Röntgendiffraktionsmessungen abgeschätzte Korngröße (siehe dazu Abschnitt 2.1.3, Seite 9) lag für alle Plättchen unter 40 nm.

Nach der Herstellung wurden die Plättchen umgehend für weitere Untersuchungen in einen vakuumdichten zylindrischen Behälter aus Aluminium eingebaut. Innerhalb des Behälters waren sie übereinander gestapelt und jeweils durch dünne Ringe aus Aluminium getrennt. Sie besaßen einen Neigungswinkel von 20° gegenüber dem Behälterboden um den Neutronen eine größere Bestrahlungsfläche bieten zu können. Der geschlossene Behälter verhinderte zugleich eine Oxidation der Palladium-Oberflächen.

Die Beladung der Probe mit Wasserstoff erfolgte aus der Gasphase über ein Ventil im Aluminium-Behälter. Das Verfahren ist in Abschnitt 2.2.2 auf Seite 12 beschrieben. Die nanokristalline Probe wurde mit einem Wasserstoff-Atomzahlverhältnis von 3,4 % versehen. Eine zylinderförmige Vergleichsprobe (Durchmesser: 9 mm, Länge: 40 mm, Masse: 30,2 g) aus grob-polykristallinem Palladium wurde ebenfalls in einen baugleichen Aluminium-Behälter eingebaut und mit 1,4 % Wasserstoff dotiert.

3.2.2 Neutronenstreuung

Die Messungen wurden am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin in Grenoble durchgeführt (ILL-Experimentnr.: 7-02-55, April 1999) [ILL]. Dabei wurden Spektren im Temperaturbereich zwischen 2 K und 290 K aufgenommen. Der Q -Bereich der elastisch gestreuten Neutronen erstreckte sich von $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis 2 \AA^{-1} . Die Energie der einfallenden Neutronen betrug 3,15 meV, die Wellenlänge 5,1 Å. Die Energieauflösung der elastischen Linie lag bei 0,075 meV. Die Integrationszeit eines Zeitkanals war 9,625 μs .

Die Herstellung der Proben und die Durchführung der Neutronenstreuemessungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Thomas Striffler, Uwe Stuhr und Manfred Dietz (siehe dazu auch [Str2001]).

3.3 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Neutronenstreuemessungen vorgestellt sowie die Aufbereitung der Rohdaten beschrieben.

3.3.1 Ergebnisse der Neutronenstreuemessungen

In den zwei Diagrammen der Abbildung 3.3 sind Neutronenstreuenspektren der nanokristallinen (ausgefüllte Symbole) und der grob-polykristallinen Probe (offene Symbole) bei dem Streuvektor $^1 Q_1 = 0,91 \text{ \AA}^{-1}$ dargestellt. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. In gleicher Weise sind in Abbildung 3.4 Spektren bei dem Streuvektor $Q_3 = 1,79 \text{ \AA}^{-1}$ zu sehen. In allen vier Diagrammen liegt das Maximum der elastisch gestreuten Neutronen in Kanal 316. Die beiden oberen Diagramme zeigen die Spektren bei 290 K, die beiden unteren bei 130 K im Falle der nanokristallinen bzw. 150 K im Falle der grob-polykristallinen Probe.

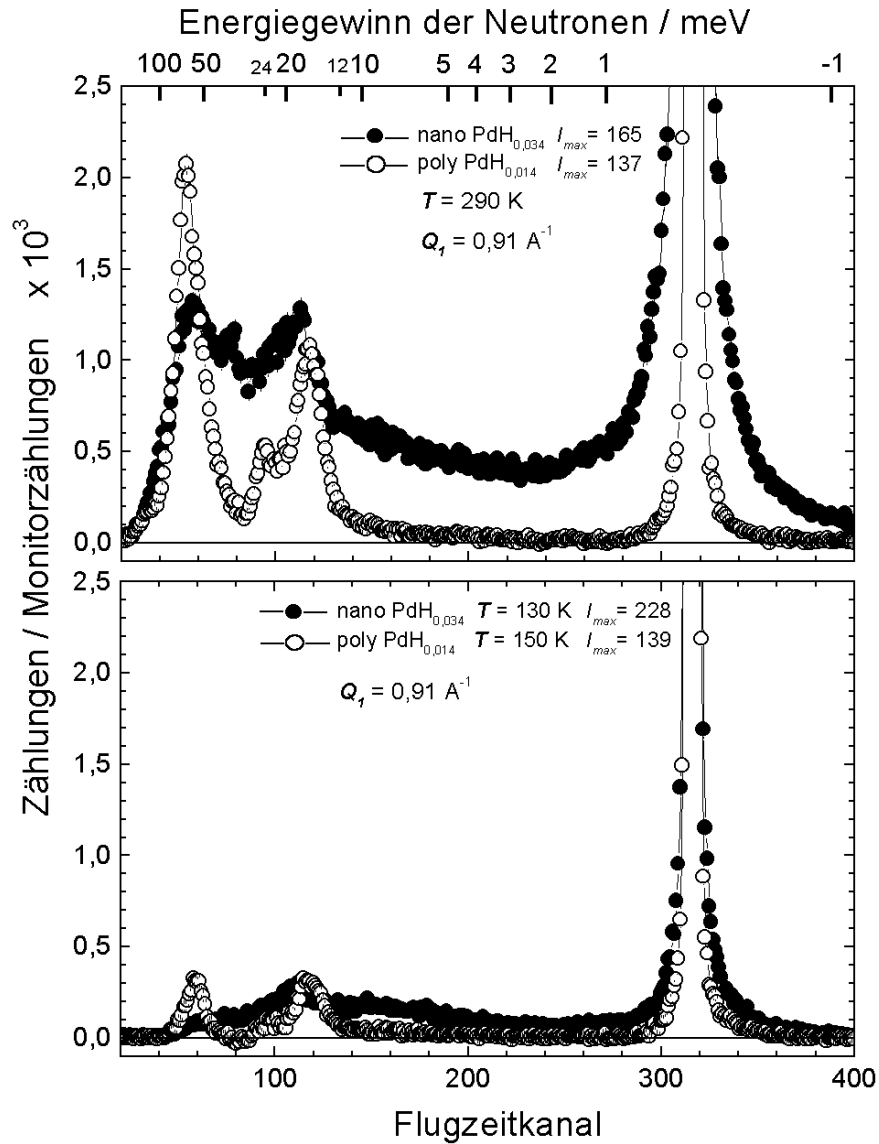
Obwohl bei der Messung der grob-polykristallinen Probe mehr Wasserstoff im Neutronenstrahl war, zeigen die Spektren der nanokristallinen Probe eine größere quasi-elastische Verbreiterung. Man erkennt darüber hinaus, dass sich die quasielastische Verbreiterung der nanokristallinen Probe mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Streuvektor vergrößert.

Wie bereits erwähnt, sollte die Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten Aufschluss darüber geben können, welche Spektren keine Verbreiterung mehr durch Diffusion aufweisen. In einer ersten groben Analyse hatte U. Stuhr alle Spektren gemäß folgender Beziehung auf die Temperatur von 100 K normiert

$$I_{x_{100}} = I_x \cdot \frac{100 \text{ K}}{T} \quad (3.2)$$

$I_{x_{100}}$ ist die auf 100 K normierte Streuintensität I_x des Flugzeitkanals x , die bei der Temperatur T gemessen wurde. In den Abbildungen 3.5 und 3.6 sind die auf 100 K normierten Spektren grafisch dargestellt. Aufgetragen ist die auf die Monitorzählrate und 100 K normierte Streuintensität gegen den Flugzeitkanal.

¹Gemäß Gleichung (2.7) ändert sich der Streuvektor mit dem Flugzeitkanal. Die explizite Angabe des Streuvektors bezieht sich stets auf die elastisch gestreuten Neutronen.

**Abbildung 3.3:**

Neutronenstreuungsspektren der nanokristallinen $\text{PdH}_{0.034}$ (ausgefüllte Symbole) und der grob-polykristallinen $\text{PdH}_{0.014}$ Probe (offene Symbole) bei dem Streuvektor $Q_1 = 0.91 \text{ \AA}^{-1}$ der elastisch gestreuten Neutronen. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Im oberen Diagramm für eine Temperatur von 290 K, im unteren für 130 K im Falle der nanokristallinen bzw. 150 K im Falle der grob-polykristallinen Probe. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

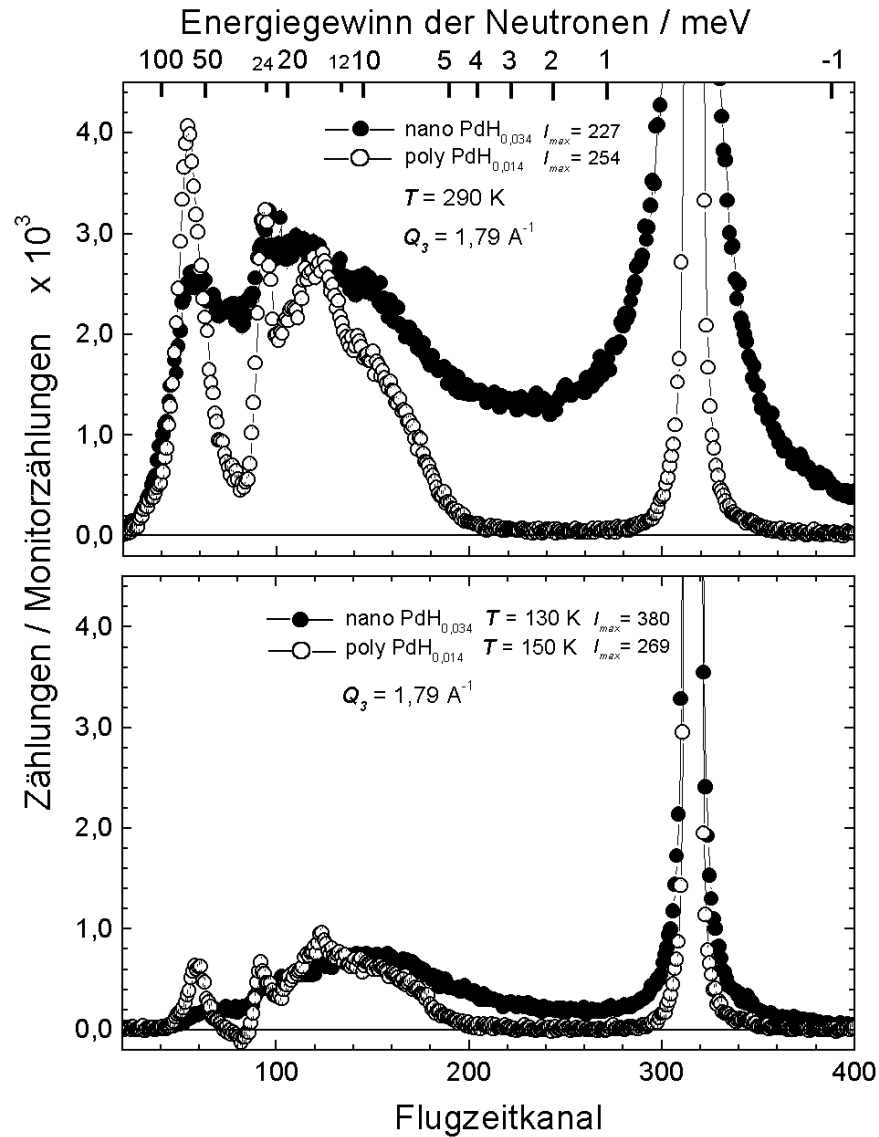


Abbildung 3.4:

Neutronenstreuenspektren der nanokristallinen PdH_{0,034} (ausgefüllte Symbole) und der grob-polykristallinen PdH_{0,014} Probe (offene Symbole) bei dem Streuvektor $Q_3 = 1,79 \text{ \AA}^{-1}$ der elastisch gestreuten Neutronen. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Im oberen Diagramm für eine Temperatur von 290 K, im unteren für 130 K im Falle der nanokristallinen bzw. 150 K im Falle der grob-polykristallinen Probe. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

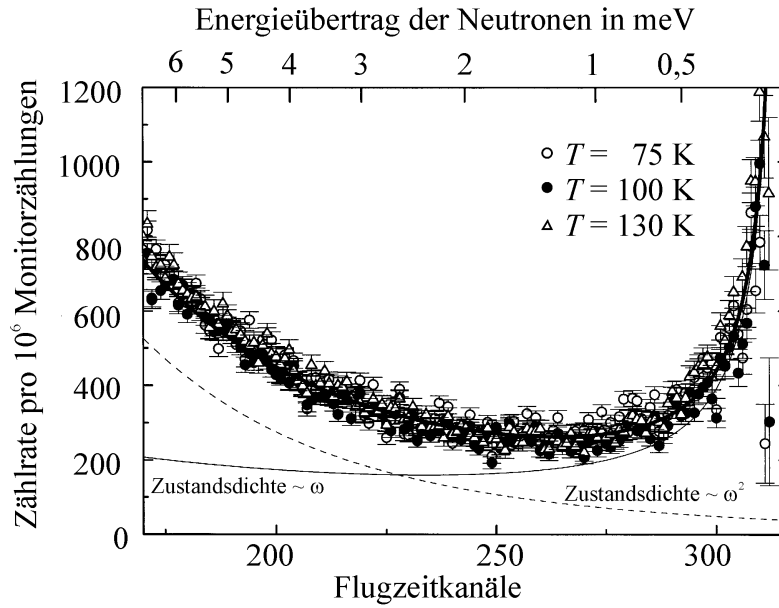


Abbildung 3.5:

Auf 100 K normierte Neutronenstreuungsspektren der nanokristallinen Probe für Messungen bis 130 K (aus [Stu2000]).

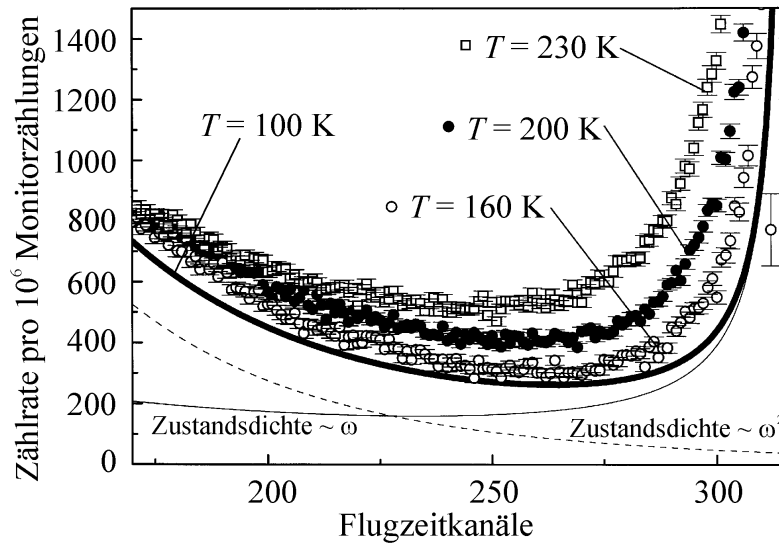


Abbildung 3.6:

Auf 100 K normierte Neutronenstreuungsspektren der nanokristallinen Probe für Messungen oberhalb 130 K (aus [Stu2000]).

Die Spektren bei tiefen Temperaturen, 75 K bis 130 K, stimmen nach der Normierung weitgehend überein. Die Spektren bei höheren Temperaturen weichen deutlich ab. Auf Grund der überwiegend linearen Temperaturabhängigkeit kann geschlossen werden, dass bei tiefen Temperaturen noch keine Wasserstoff-Diffusion beobachtet wird. Die inelastisch gestreute Intensität für Temperaturen bis etwa 130 K resultiert daher aus den Gitterschwingungen.

3.3.2 Datenaufbereitung

Die einzelnen Spektren wurden auf die Monitorzählrate normiert. Aus den Messungen des leeren Proben-Behälters und des leeren Kryostaten bei 290 K wurden der Temperatur unabhängige Maschinenuntergrund sowie der Temperatur abhängige Streubeitrag durch den Probenbehälter bei 290 K bestimmt. Unter der Annahme eines gewöhnlichen Debye-Verhaltens und der Verwendung der Ein-Phonon-Näherung wurde gemäß Gleichung (3.7) auf Seite 38 der Streubeitrag des Proben-Behälters für alle anderen Temperaturen berechnet und von den jeweiligen Probenmessungen abgezogen. Die Auflösung des Spektrometers wurde aus der Messung der nanokristallinen Probe bei 2 K ermittelt ².

Es wurden zwei Datensätze zur weiteren Auswertung vorbereitet. Zum einen wurden alle Spektren unterschiedlicher Streuwinkel zu einem Spektrum zusammengefasst. Der gemittelte Streuvektor Q der elastisch gestreuten Neutronen betrug $1,32 \text{ \AA}^{-1}$. Zum anderen wurden die Spektren zu drei Gruppen zusammengefasst mit den gemittelten Streuvektoren $Q_1 = 0,91 \text{ \AA}^{-1}$ (55 Detektoren), $Q_2 = 1,27 \text{ \AA}^{-1}$ (55 Detektoren) und $Q_3 = 1,79 \text{ \AA}^{-1}$ (52 Detektoren). Um die unterschiedliche Effizienz der verschiedenen Detektoren zu berücksichtigen wurden die drei Probenspektren auf die entsprechenden Vanadiumspektren normiert.

3.4 Datenmodellierung

In diesem Abschnitt werden die Modelle zum Schwingungsverhalten und zur Diffusion des Wasserstoffs erläutert. Des Weiteren wird ein Berechnungsverfahren für die Streufunktion der Gitterschwingungen vorgestellt, das keine Hochtemperatur-Näherung beinhaltet und alle Multi-Phononen-Prozesse beliebig hoher Ordnung berücksichtigt.

²Üblicherweise wird zur Bestimmung der Auflösungsfunktion rein inkohärent streuendes Vanadium bei tiefen Temperaturen verwendet. Aus diesem Grund wurde auch eine Vanadium-Probe gemessen, allerdings bei 290 K. Das Spektrum ergab eine geringfügig breitere elastische Linie, was an der hohen Temperatur, an einer möglichen Verunreinigung mit Wasserstoff und/oder an Unterschieden zwischen der Proben- und Vanadium-Geometrie gelegen haben könnte. Für die Bestimmung der Auflösungsfunktion wurde daher die Probenmessung bei 2 K verwendet.

3.4.1 Modellierung des Streubeitrags durch Gitterschwingungen

Frühere experimentelle Ergebnisse und theoretische Überlegungen (siehe Abschnitt 3.1, Seite 29) wiesen auf eine lineare Zustandsdichte als Ursache der quasilastischen Verbreiterung hin. Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 erwähnt, treten im Falle einer linearen Zustandsdichte ausschließlich Multi-Phononen-Prozesse beliebig hoher Ordnung auf. Die üblicherweise verwendete Ein-Phonon-Näherung ist somit nicht mehr gültig. Es gibt jedoch auch theoretische Arbeiten, die eine andere Form der Zustandsdichte diskutieren, so z.B. $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ [Der2001]. Es wurde daher ein Berechnungsverfahren gesucht, dass zum einen alle Multi-Phononen-Prozesse beliebig hoher Ordnung berücksichtigt und zum anderen auf alle möglichen Formen von Zustandsdichten anwendbar ist. Die Herleitung dieses Verfahrens wird im Folgenden beschrieben.

Ausgangspunkt ist die intermediäre Streufunktion aus Gleichung (2.15) auf Seite 24, die an dieser Stelle noch einmal angeführt wird:

$$S_{inc,vib}(Q, t) = \exp \left(-\frac{\hbar Q^2}{2M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega} \left(\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \frac{\cosh\left(\omega\left(it + \frac{\hbar}{2k_B T}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) d\omega \right) \quad (3.3)$$

Der Klammer-Ausdruck im Exponenten von Gleichung (3.3) kann wie folgt umgeschrieben werden

$$\begin{aligned} \left(\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \frac{\cosh\left(\omega\left(it + \frac{\hbar}{2k_B T}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) &= \left(\frac{\cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \cosh\left(\omega\left(it + \frac{\hbar}{2k_B T}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) \\ &= \left(\frac{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \frac{i\omega t}{2}\right) \cdot \sinh\left(\frac{i\omega t}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) \\ &= \left(\frac{-2i \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \cos\left(\frac{\omega t}{2}\right) \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2 \cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) \\ &= \left([1 - \cos(\omega t)] \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - i \sin(\omega t) \right) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die intermediäre Streufunktion

$$S_{inc,vib}(Q, t) = \exp \left(-\frac{\hbar Q^2}{2M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega} \left([1 - \cos(\omega t)] \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - i \sin(\omega t) \right) d\omega \right) \quad (3.4)$$

Üblicherweise wird der zeitunabhängige Anteil in Gleichung (3.4) als Debye-Waller-Faktor (DWF) bezeichnet und separat betrachtet:

$$\text{DWF} = \exp \left(-\frac{\hbar Q^2}{2M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) d\omega \right) \quad (3.5)$$

Der Debye-Waller-Faktor beschreibt den Anteil der Null-Phonon-Prozesse bzw. der elastisch gestreuten Neutronen. In vielen experimentellen Situationen ist die Hochtemperatur-Näherung ($k_B T \gg \hbar \omega$) gültig und der Ausdruck für den Debye-Waller-Faktor vereinfacht sich zu

$$\text{DWF} \approx \exp \left(-Q^2 \frac{k_B T}{M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega^2} d\omega \right) \quad (3.6)$$

Eine quadratische Zustandsdichte gemäß Gleichung (2.16) führt unter Verwendung des Debye-Waller-Faktors in der Hochtemperatur-Näherung (Gleichung (3.6)) sowie der Ein-Phonon-Näherung zu dem bekannten Ausdruck für die Streufunktion $S_{inc,vib}(Q, \omega)$ [Lov1984]:

$$S_{inc,vib}(Q, \omega) = \begin{cases} \left(\delta(\omega) + \frac{3k_B T Q^2}{2M\omega_D^3} \right) \exp \left(-\frac{3k_B T Q^2}{M\omega_D^2} \right) & \text{für } |\omega| \leq \omega_D \\ 0 & \text{für } |\omega| > \omega_D \end{cases} \quad (3.7)$$

Man erkennt, dass die elastische Streuintensität durch den Debye-Waller-Faktor $\exp \left(-\frac{3k_B T Q^2}{M\omega_D^2} \right)$ gegeben ist und die inelastische Streuintensität unabhängig von ω , konstant ist.

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 angesprochen, divergieren im Falle einer linearen Zustandsdichte die Schwingungsamplituden für $\omega = 0$, was zu einem verschwindenden Debye-Waller-Faktor führt. Formal lässt sich dies leicht durch Einsetzen einer linearen Zustandsdichte gemäß Gleichung (2.17) in Gleichung (3.6) zeigen. Eine Darstellung der Streufunktion unter Verwendung des Debye-Waller-Faktors in der Hochtemperatur-Näherung sowie der Ein-Phonon-Näherung ist für eine lineare Zustandsdichte nicht möglich.

Daher wurde ausgehend von Gleichung (3.4) ein anderer Weg beschritten: Das Integral in Gleichung (3.4) kann in drei Summanden aufgespalten werden, die jeweils proportional zu einer Kosinus- bzw. Sinus-Fourier-Transformation ($\cos - \mathcal{FT}$ bzw. $\sin - \mathcal{FT}$) sind:

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \cos(\omega t) d\omega \propto \cos - \mathcal{FT} \left\{ \frac{f(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right\} \quad (3.8)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega \propto \cos - \mathcal{FT} \left\{ \frac{f(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right\} \Big|_{t=0} \quad (3.9)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\omega)}{\omega} \sin(\omega t) d\omega \propto \sin - \mathcal{FT} \left\{ \frac{f(\omega)}{\omega} \right\} \quad (3.10)$$

Mit Hilfe einer Kosinus- und einer Sinus-Fourier-Transformation kann nun numerisch für jede Zustandsdichte $f(\omega)$ die intermediäre Streufunktion $S_{inc,vib}(Q, t)$ berechnet werden. Eine weitere Fourier-Transformation von $S_{inc,vib}(Q, t)$ in den Frequenzraum liefert die gesuchte Streufunktion $S_{inc,vib}(Q, \omega)$, die als Modellfunktion für die Anpassungen der gemessenen Spektren verwendet wird.

Man beachte, dass die auf diese Weise berechnete Streufunktion für alle Temperaturen gültig ist, also keine Hochtemperatur-Näherung beinhaltet und alle Multi-Phononen-Prozesse beliebig hoher Ordnung berücksichtigt.

Im Folgenden werden die berechneten Streufunktionen einer linearen Zustandsdichte und einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ näher beleuchtet. Diese beiden Zustandsdichten sind in Abschnitt 3.5 von besonderer Bedeutung. Als obere Abschneideenergie $\hbar\omega_0$ wurde der Wert 12 meV aus [Stu1998] gewählt.

Berechnete Streufunktion für eine lineare Zustandsdichte

In Abbildung 3.7 sind die berechneten Streufunktionen einer linearen Zustandsdichte für die Temperaturen 100 K und 290 K sowie den Streuvektoren $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ grafisch dargestellt. Aufgetragen ist $\omega_0 S(Q, \omega)$ über der Frequenz ω in Einheiten der Abschneidefrequenz $\omega_0 = 1,82 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, was einer Energie von $\hbar\omega_0 = 12 \text{ meV}$ entspricht. Zum Vergleich ist zusätzlich die Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte für 100 K, $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ und ebenfalls $\hbar\omega_0 = 12 \text{ meV}$ eingetragen.

Die Streufunktionen für eine lineare Zustandsdichte zeigen für niedrige Anregungsenergien deutlich höhere Intensitäten als die Streufunktionen für eine quadratische

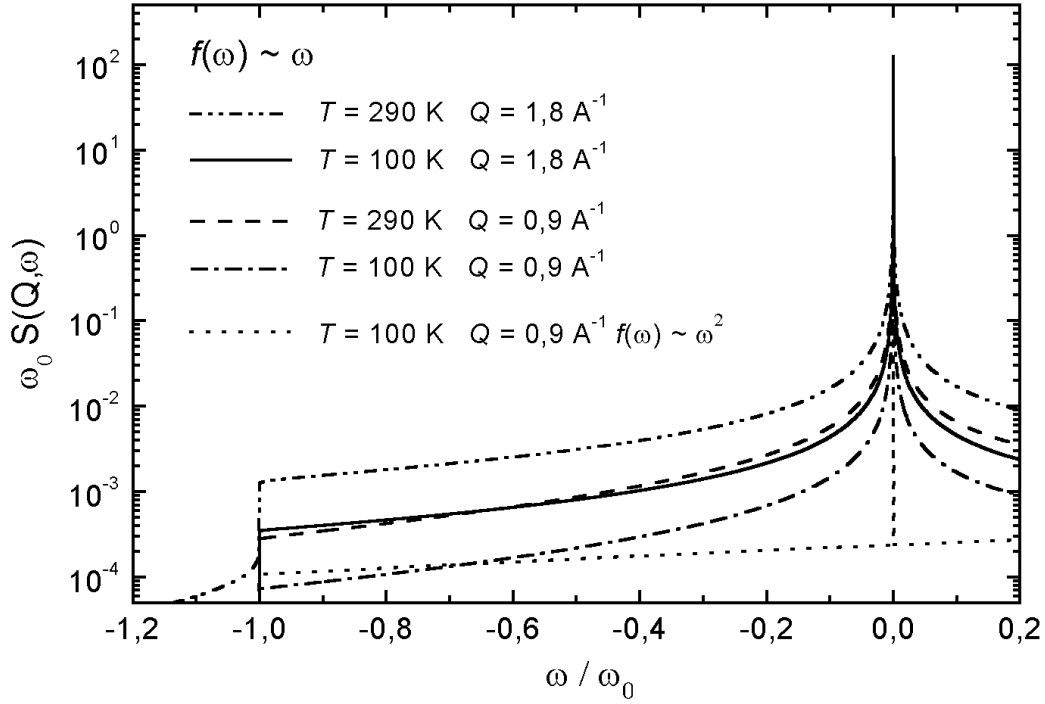


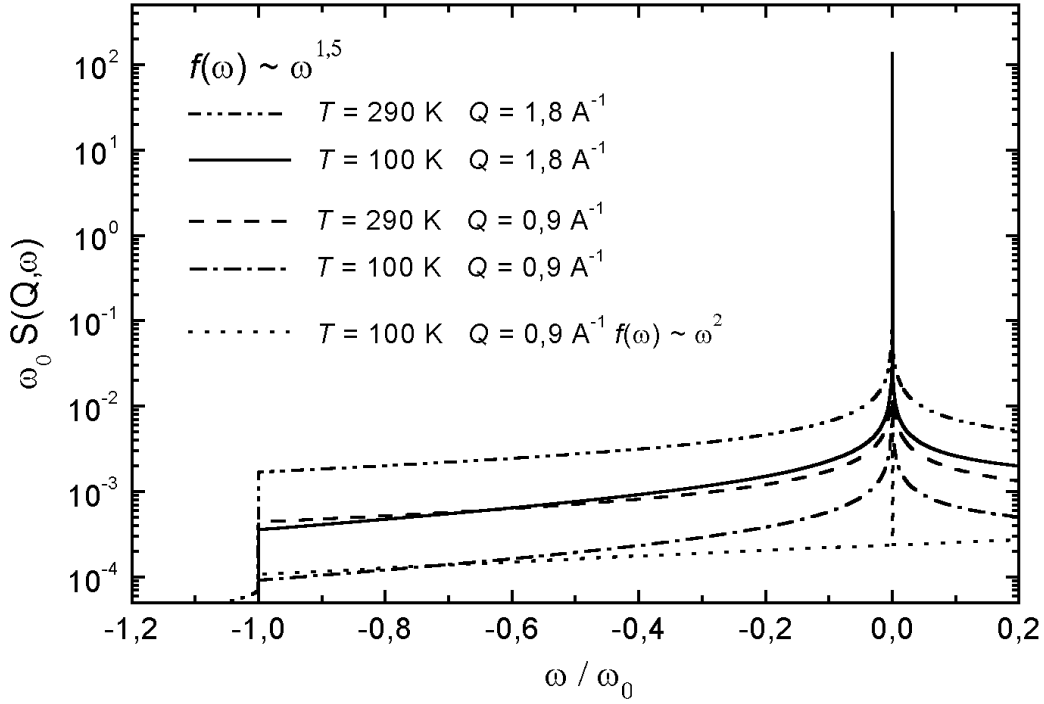
Abbildung 3.7:

Numerisch berechnete Streufunktionen einer linearen Zustandsdichte für 100 K und 290 K bei zwei verschiedenen Streuvektoren ($Q = 0,9 \text{ Å}^{-1}$ und $Q = 1,8 \text{ Å}^{-1}$). Aufgetragen ist $\omega_0 S(Q, \omega)$ über der Frequenz ω in Einheiten der Abschneidefrequenz $\omega_0 = 1,82 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\hbar\omega_0 = 12 \text{ meV}$). Zum Vergleich ist zusätzlich die Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte für 100 K und $Q = 0,9 \text{ Å}^{-1}$ eingetragen.

Zustandsdichte. Der Intensitätsverlauf nahe der elastischen Linie ist ähnlich einer quasielastischen Verbreiterung, wie sie durch Diffusion hervorgerufen wird.

Des Weiteren erkennt man, dass die Intensität der Streufunktion für Anregungsenergien ungleich Null sowohl für steigende Temperaturen als auch für größer werdende Streuvektoren zunimmt³. Eine genauere Analyse des inelastischen Teils zeigt, dass bei gegebenem Q und kleinen $\hbar\omega$ die Temperaturabhängigkeit annähernd linear ist. Ein Verhalten, das auch von der quadratischen Zustandsdichte bekannt ist (siehe Gleichung (3.7), Seite 38). Ferner zeigt die Intensität im inelastischen Teil eine annähernd quadratische Abhängigkeit von Q , so wie es ebenfalls von der quadratischen Zustandsdichte bekannt ist (siehe Gleichung (3.7), Seite 38).

³Die Beziehung $\int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) d\omega = 1$ bleibt jedoch stets gültig.

**Abbildung 3.8:**

Nummerisch berechnete Streufunktionen einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ für 100 K und 290 K bei zwei verschiedenen Streuvektoren ($Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$). Aufgetragen ist $\omega_0 S(Q, \omega)$ über der Frequenz ω in Einheiten der Abschneidefrequenz $\omega_0 = 1,82 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\hbar\omega_0 = 12 \text{ meV}$). Zum Vergleich ist zusätzlich die Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte für 100 K und $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ eingetragen.

Berechnete Streufunktion für eine Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$

In Abbildung 3.8 sind analog Abbildung 3.7 die berechneten Streufunktionen einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ für die Temperaturen 100 K und 290 K sowie den Streuvektoren $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ grafisch dargestellt. Aufgetragen ist $\omega_0 S(Q, \omega)$ über der Frequenz ω in Einheiten der Abschneidefrequenz $\omega_0 = 1,82 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, was einer Energie von $\hbar\omega_0 = 12 \text{ meV}$ entspricht. Zum Vergleich ist zusätzlich die Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte für 100 K und $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ eingetragen.

Wie zu erwarten, liegen die Streufunktionen einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ zwischen den Streufunktionen einer quadratischen und einer linearen Zustandsdichte. Der Intensitätsverlauf nahe der elastischen Linie ist ebenfalls ähnlich einer quasielastischen Verbreiterung, wie sie durch Diffusion hervorgerufen wird, jedoch deutlich

geringer als im Falle der linearen Zustandsdichte.

Die Abhängigkeiten von der Temperatur und dem Streuvektor entsprechen dem zuvor beschriebenen Verhalten einer linearen bzw. quadratischen Zustandsdichte.

Modellfunktion für die gemessenen Spektren

Für die Anpassung der Spektren muss allerdings noch berücksichtigt werden, dass im Experiment eine Überlagerung der Gitterschwingungen der Atome in den Körnern und der Atome in den Korngrenzen beobachtet wird. Es wurde daher eine Modellfunktion gewählt, die sich aus den folgenden zwei Anteilen zusammensetzt:

$$S_{inc,vib}(Q, \omega) = \begin{cases} \alpha \cdot S_{inc,vib}^K(Q, \omega) + \beta \cdot S_{inc,vib}^{KG}(Q, \omega) & : \quad \omega \neq 0 \\ \gamma \cdot \delta(\omega) & : \quad \omega = 0 \end{cases} \quad (3.11)$$

$S_{inc,vib}^K(Q, \omega)$ beschreibt den Beitrag der Atome in den Körnern und wurde mit einer quadratischen Zustandsdichte berechnet. $S_{inc,vib}^{KG}(Q, \omega)$ ist der Beitrag der Atome in den Korngrenzen. Er wurde mit einer linearen Zustandsdichte berechnet bzw. mit einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$. Die Vorfaktoren α und β berücksichtigen die relativen Anteile an der Gesamtstreuintensität.

Der elastische Anteil wurde aus der Berechnung herausgelöst und als separater Fitparameter γ angesetzt. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen ist die Berechnung des Streubeitrags des Leerbehälters für Temperaturen kleiner 290 K fehlerbehaftet. Der Fehler ist zwar klein (maximal im Bereich weniger Prozent), kann aber durch einen zusätzlichen positiven oder negativen elastischen Beitrag berücksichtigt werden. Zum anderen streut auch das Palladium elastisch: Zusätzlich zum sehr kleinen inkohärenten Streubeitrag tritt auch kohärent elastische Streuung auf. Aufgrund der großen Wellenlänge der einfallenden Neutronen beobachtet man zwar keine Bragg-Streuung, allerdings elastische diffuse Streuung durch die räumliche Unordnung in der Probe. Ein weiterer Beweggrund ist die kohärent inelastische Streuung des Palladiums. Sie wird unter der Annahme, dass sich diese wie die inkohärent inelastische Streuung beschreiben lässt (inkohärente Näherung), in der Berechnung von $S_{inc,vib}$ berücksichtigt. Jedoch wird damit zugleich ein elastischer Streubeitrag berechnet – die Bragg-Streuung –, der allerdings, wie zuvor erläutert wurde, nicht auftritt.

Des Weiteren wurde berücksichtigt, dass die gemessenen Spektren keine Spektren mit konstantem Streuvektor Q sind. Gemäß Gleichung (2.7) besitzt jeder Flugzeitkanal einen anderen Q -Wert. Für die numerische Berechnung wurde je zwei Kanälen ein Q -Wert zugewiesen, was zu einem relativen Fehler in Q von weniger als $5 \cdot 10^{-3}$ führte. Mit diesen Q -Werten wurden Streufunktionen berechnet und

den entsprechenden Flugzeitkanälen zugeordnet. Die Modellfunktion in Gleichung (3.11) wurde somit für jeden zweiten Kanal mit dem tatsächlichen Q -Wert neu berechnet.

3.4.2 Modellierung des Streubeitrags durch Diffusion

Die Streubeiträge durch Diffusion wurden durch die in Kapitel 2.3.3 auf Seite 25 vorgestellte Streufunktion $S_{inc,diff}(Q,\omega)$ beschrieben

$$S_{inc,diff}(Q,\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega(Q)]^2} \quad (3.12)$$

mit einer Q -abhängigen Breite

$$\Delta\omega(Q) = \nu \left(1 - \frac{\sin(Ql)}{Ql} \right) \quad \text{mit } \nu = \frac{6D}{l^2} \quad (3.13)$$

Die Modellfunktion $S(Q,\omega)$ erhält man aus der Faltung der Beiträge durch Gitterschwingungen und Diffusion:

$$S(Q,\omega) = S_{inc,vib}(Q,\omega) \otimes S_{inc,diff}(Q,\omega) \quad (3.14)$$

Die numerische Berechnung der Faltung kann durch eine einfache Multiplikation ersetzt werden: Die Faltung der Streufunktionen im Frequenzraum entspricht der Multiplikation der intermediären Streufunktionen im Zeitraum:

$$S(Q,\omega) = \mathcal{FT} \{ S_{inc,vib}(Q,t) \cdot S_{inc,diff}(Q,t) \} \quad (3.15)$$

Die intermediäre Streufunktion $S_{inc,diff}(Q,t)$ ergibt sich durch Fourier-Transformation von Gleichung (3.12) in den Zeitraum zu:

$$S_{inc,diff}(Q,t) = \exp(-\Delta\omega(Q) \cdot |t|) \quad (3.16)$$

Zur Bestimmung der Beiträge durch Diffusion wurde die Modellfunktion $S(Q,\omega)$ gemäß der Gleichungen (3.15) und (3.16) berechnet und an die gemessenen Spektren angepasst.

3.5 Auswertung und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Auswertung vorgestellt und diskutiert.

3.5.1 Niederfrequente Schwingungen

Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 gezeigt, sollten die gemessenen Spektren für die Temperaturen 75 K, 102 K und 130 K keine diffusionsbedingte Verbreiterung aufweisen. Sie wurden daher zur Bestimmung der Zustandsdichten verwendet. Dazu wurde die Modellfunktion aus Gleichung (3.11) in dem Flugzeitkanal-Bereich 200 bis 370, was einem Energiegewinn der Neutronen von 4,3 meV bis -0,8 meV entspricht, an die über alle Streuwinkel summierten Spektren angepasst. Der gemittelte Streuvektor Q der elastisch gestreuten Neutronen betrug $1,32 \text{ \AA}^{-1}$. Des Weiteren wurden die Frequenz-Abhängigkeit, die obere Abschneideenergie $\hbar\omega_0$ sowie eine untere Abschneideenergie $\hbar\omega_{min}$ der nicht-quadratischen Zustandsdichte variiert.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse zu der oberen und unteren Abschneideenergie, im Anschluss daran die Ergebnisse zu den Zustandsdichten vorgestellt.

Obere und untere Abschneideenergie

Als obere Abschneideenergie $\hbar\omega_0$ der nicht-quadratischen Zustandsdichte wurde der in [Stu1998] angegebene Wert von 12 meV verwendet. Kleine Änderungen von $\hbar\omega_0$ um ± 2 meV führten zu den qualitativ gleichen Aussagen wie $\hbar\omega_0 = 12$ meV. Deutlich kleinere Abschneideenergien konnten ausgeschlossen werden. Sie hätten die Ausbildung eines zusätzlichen Peaks bei der jeweiligen Abschneideenergie zur Folge, der im Neutronenstreuungsspektrum jedoch nicht beobachtet wurde. Eine genaue Bestimmung der oberen Abschneideenergie ist mit dem hier verwendeten Verfahren nicht möglich, für die im Folgenden gewonnen Aussagen allerdings auch nicht notwendig.

In Kapitel 2.3.3 wurde bereits erwähnt, dass zumindest im Falle einer linearen Zustandsdichte bei niedrigen Frequenzen Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten müssen. Frühere experimentelle Ergebnisse [Stu1998] (siehe Abbildung 3.1) ließen eine Analyse der Zustandsdichte nur bis zu einer minimalen Anregungsenergie von etwa 0,5 meV zu. Mit der größeren Auflösung des Instruments von $75 \mu\text{eV}$ sollte daher eine genauere Untersuchung des niederfrequenten Spektrums möglich sein. Dazu wurde in der Zustandsdichte eine untere Abschneidefrequenz ω_{min} gemäß folgender Beziehung eingeführt:

$$f(\omega) = \begin{cases} 0 & : \omega < \omega_{min} \\ \frac{s+1}{\omega_0^{s+1}} \omega^s & : \omega_{min} < \omega < \omega_0 \\ 0 & : \omega > \omega_0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Für die betrachteten Zustandsdichten mit $1 \leq s \leq 1,5$ ergaben die Anpassungen ein optimales χ_{red}^2 falls $\hbar\omega_{min}$ der instrumentellen Auflösung von $75 \mu\text{eV}$ entsprach.

Die Änderungen von χ_{red}^2 für $\hbar\omega_{min} < 75 \mu\text{eV}$ waren kleiner 0,8 und somit sehr gering.

Im niederfrequenten Teil sind somit zumindest bis hinab zur instrumentellen Auflösung von $75 \mu\text{eV}$ keine Abweichungen im Verlauf der Zustandsdichte zu beobachten.

Im Folgenden werden daher nur Anpassungen mit einer unteren Abschneideenergie von $75 \mu\text{eV}$ diskutiert.

Zustandsdichte

Für die quadratische Zustandsdichte – der Atome in den Körnern – wurde ein Debye-Verhalten, wie es gewöhnliches grob-polykristallines Palladium zeigt, mit einer oberen Abschneideenergie von $\hbar\omega_D = 24 \text{ meV}$ gewählt.

Für die nicht-quadratische Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^s$ – der Atome in den Korngrenzen – wurden Zustandsdichten mit $1 \leq s \leq 1,5$ verwendet. Eine befriedigende Beschreibung der Spektren in dem Flugzeitkanal-Bereich 200 bis 370 war für jedes gewählte s mit $1 \leq s \leq 1,5$ möglich. Im Folgenden werden daher nur die beiden "Grenzfälle" $s = 1$ und $s = 1,5$ näher betrachtet und anschließend der Einfluss von s diskutiert.

Die Ergebnisse der Anpassungen einer zusätzlichen linearen Zustandsdichte bzw. einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ sind in den Abbildungen 3.9 bis 3.11 zu sehen. Die durchgezogenen Linien stellen die im Anpassungsbereich (Flugzeitkanäle 200 - 370) erhaltenen Streubeiträge dar. Die gestrichelten Linien sind die mit den Werten der Fitparameter berechneten Streubeiträge außerhalb des Anpassungsbereichs. Die erhaltenen Werte der Fitparameter und der erzielten χ_{red}^2 sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

In der oberen Grafik von Abbildung 3.9 ist das Spektrum der 75 K Messung mit den Ergebnissen der Anpassung im Falle einer zusätzlichen linearen Zustandsdichte zu sehen. Ebenso sind die einzelnen Streubeiträge gemäß Gleichung (3.11) eingezeichnet. Des weiteren wurden mit den erhaltenen Fitparametern die einzelnen Beiträge für Flugzeitkanäle außerhalb des Anpassungsbereichs – kleiner Kanal 200 und größer Kanal 370 – berechnet. Sie sind gestrichelt eingetragen. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie. In der unteren Grafik sind in analoger Weise die Ergebnisse im Falle einer zusätzlichen Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ zu sehen.

In gleicher Darstellung sind die Ergebnisse der 102 K Messung in Abbildung 3.10 und der 130 K Messung in Abbildung 3.11 aufgetragen.

Man erkennt in allen drei Abbildungen, dass eine relativ gute Beschreibung im Anpassungsbereich (Flugzeitkanäle 200 - 370) sowohl durch Anpassen einer zusätzlichen linearen als auch durch Anpassen einer zusätzlichen Zustandsdichte $f(\omega) \propto$

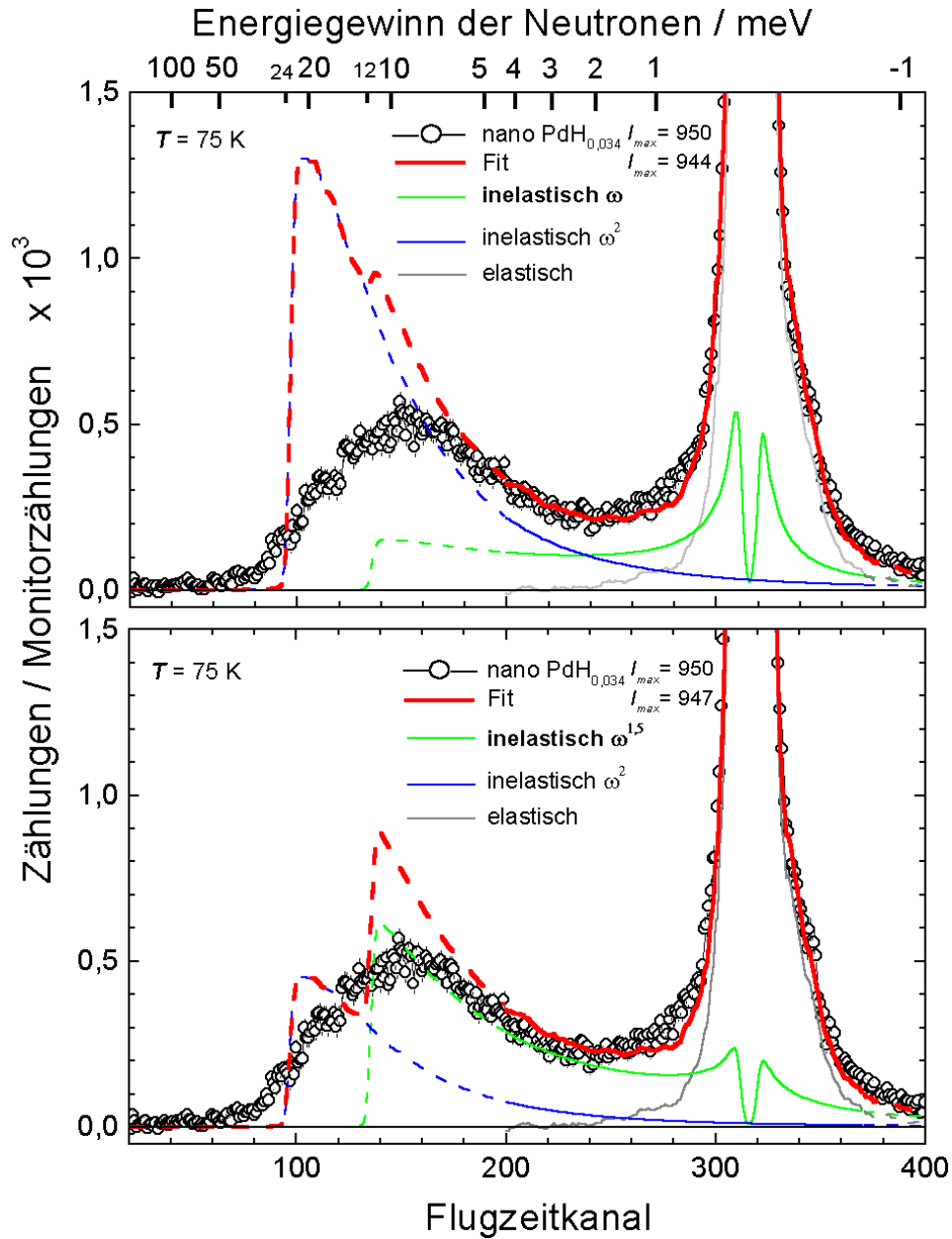


Abbildung 3.9:

Anpassungen der Modellfunktion aus Gleichung (3.11) an das Neutronenstreuungsspektrum der nanokristallinen PdH_{0.034}-Probe bei 75 K. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

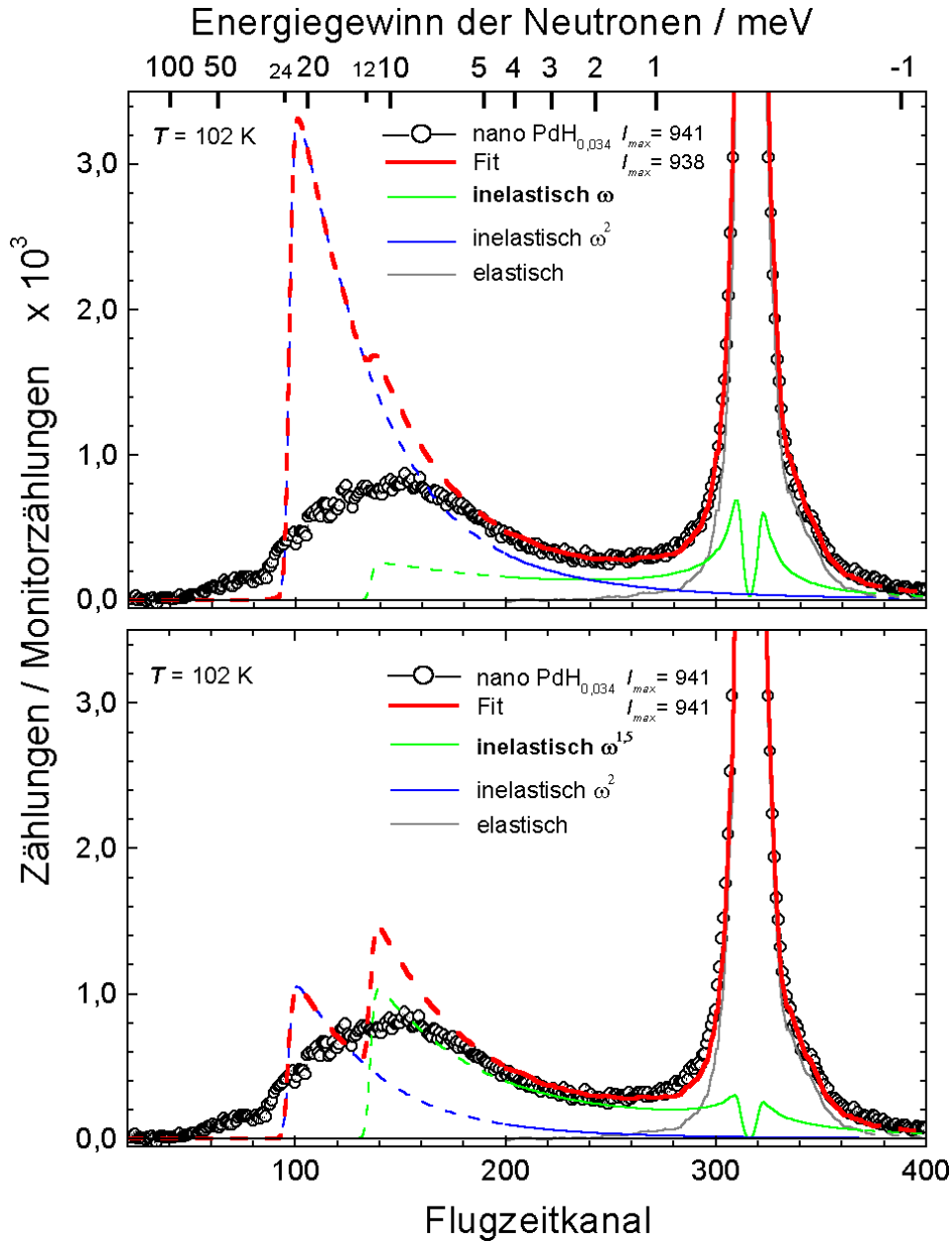


Abbildung 3.10:

Anpassungen der Modellfunktion aus Gleichung (3.11) an das Neutronenstreuungsspektrum der nanokristallinen $\text{PdH}_{0.034}$ -Probe bei 102 K. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{\max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

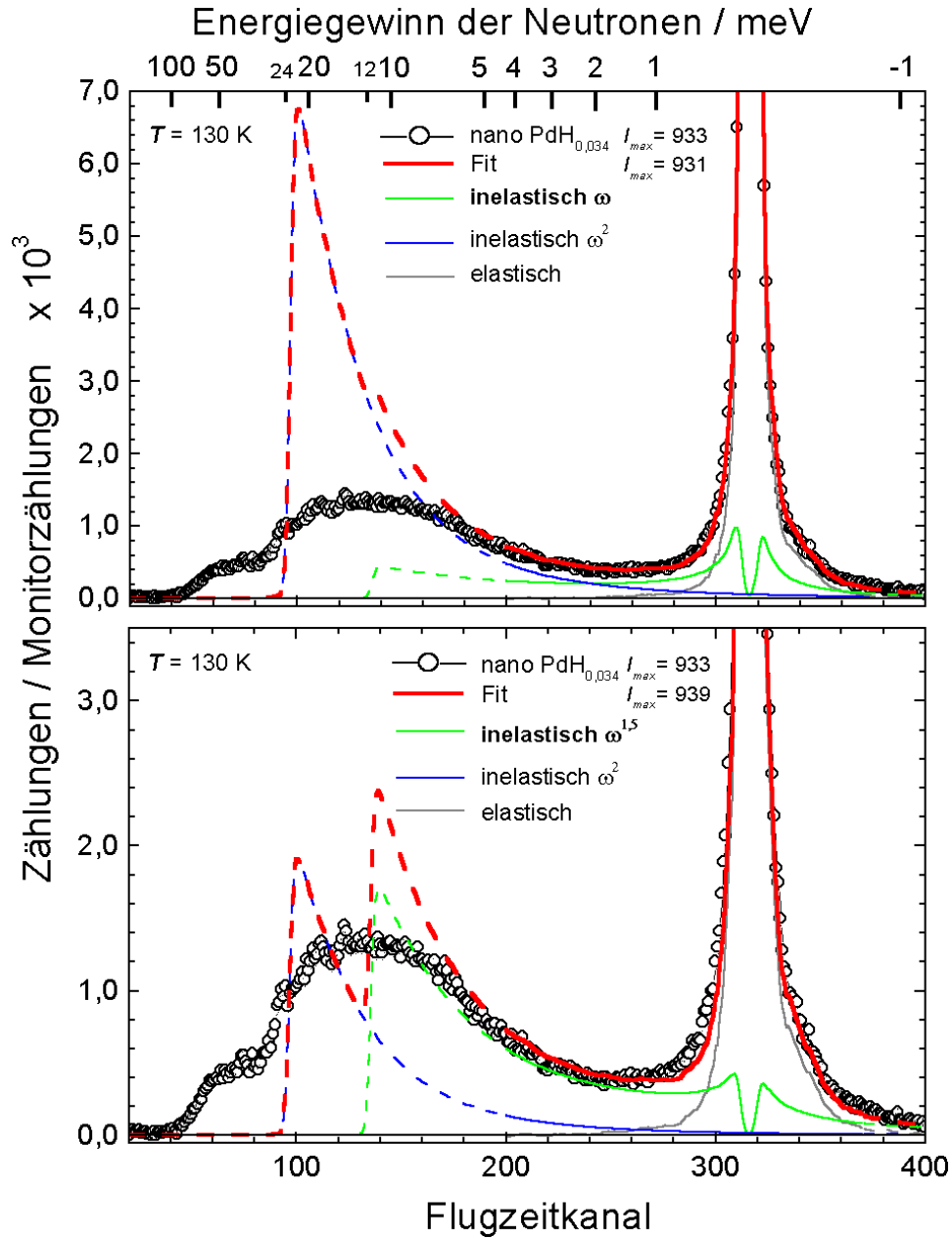


Abbildung 3.11:

Anpassungen der Modellfunktion aus Gleichung (3.11) an das Neutronenstreuungsspektrum der nanokristallinen PdH_{0.034}-Probe bei 130 K. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

Temperatur / K	Zustandsdichten	Fitparameter			χ_{red}^2
		α	β	γ	
75	$\propto \omega^2, \propto \omega$	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	4,05	3,95
102		$6,33 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	4,03	3,31
130		$7,09 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	3,99	2,27
75	$\propto \omega^2, \propto \omega^{1,5}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$7,78 \cdot 10^{-3}$	4,06	4,72
102		$2,00 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-3}$	4,04	5,75
130		$2,00 \cdot 10^{-2}$	$8,02 \cdot 10^{-3}$	4,03	10,11

Tabelle 3.1:

Werte der Fitparameter und der erzielten χ_{red}^2 für die Anpassungen an die Spektren bei 75 K, 102 K und 130 K. α ist gemäß Gleichung (3.11) der Vorfaktor vor der Streufunktion für eine quadratische Zustandsdichte, β entsprechend für eine lineare bzw. einer Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ und γ ist der elastische Anteil der Streufunktion.

$\omega^{1,5}$ erreicht wird. Die Unterschiede der erzielten χ_{red}^2 sind gering, jedoch für den Fall einer zusätzlichen linearen Zustandsdichte bei allen drei Temperaturen niedriger als im Falle einer zusätzlichen Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$.

Zu beachten ist, dass die Werte der Fitparameter für die drei Temperaturen jeweils nahezu übereinstimmen. Das Verhältnis der Anteile der linearen bzw. der Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ zur quadratischen Zustandsdichte (β/α) ändert sich mit der Temperatur praktisch nicht. Eine Ausnahme bildet die Anpassung mit $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ bei 130 K. Ursache hierfür könnte bereits das Einsetzen einer diffusionsbedingten Verbreiterung sein.

Allerdings variiert das Verhältnis β/α mit der Frequenz-Abhängigkeit der gewählten Zustandsdichte. Je kleiner die Potenz s ist, desto größer wird der relative Anteil der quadratischen Zustandsdichte. Um eine Aussage darüber zu erhalten, welches Verhältnis β/α eine vernünftige Beschreibung liefern kann, wurden mit den erhaltenen Fitparametern die einzelnen Streubeiträge gemäß Gleichung (3.11) auch außerhalb des Anpassungsbereichs berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.9 bis 3.11 als gestrichelte Kurven eingetragen. Bei höheren Frequenzen ist eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren nicht zu erwarten, da die angenommenen quadratischen und nicht-quadratischen Zustandsdichten nur zuverlässige Näherungen des niederfrequenten Bereichs sind. Dennoch erkennt man für alle drei Temperaturen, dass die Anpassung mit einer zusätzlichen linearen Zustandsdichte einen deutlich zu großen Beitrag der quadratischen Zustandsdichte erfordert. Im Gegensatz dazu spiegelt die Anpassung mit einer zusätzlichen Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ die Messungen über den gesamten Flugzeitkanal-Bereich

in vernünftiger Weise wider.

Eine Anpassung mit einer zusätzlichen Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^s$ mit einer noch größeren Potenz ($s > 1,5$) führt zu einer deutlich schlechteren Beschreibung der Messdaten. Dies liegt daran, dass mit zunehmender Potenz s die Streubeiträge nahe der elastischen Linie zu Gunsten der Streubeiträge bei höheren Frequenzen abnehmen. Zur Beschreibung der quasieelastischen Verbreiterung muss daher der Vorfaktor β erhöht werden, was aber gleichzeitig eine zusätzliche Erhöhung der Intensität bei größeren Frequenzen zur Folge hat und somit den Beitrag der quadratischen Zustandsdichte deutlich reduziert. Die gemessenen Spektren können daher nicht allein mit Zustandsdichten der Potenz $s > 1,5$ beschrieben werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Anpassungen an die gemessenen Spektren der nanokristallinen $\text{PdH}_{0,034}$ -Probe bei tiefen Temperaturen eine Zustandsdichte der niederfrequenten Schwingungen in den Korngrenzen der Form $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ nahe legen. Zustandsdichten $f(\omega) \propto \omega^s$ mit $s \gg 1,5$ und $s \ll 1,5$ können ausgeschlossen werden.

3.5.2 Diffusion

Mit Hilfe der bei tiefen Temperaturen gewonnenen Form der Zustandsdichte lässt sich der Beitrag der Gitterschwingungen für Temperaturen größer als 130 K berechnen. Die zusätzlich beobachtete quasielastische Verbreiterung sollte auf die Diffusion von Wasserstoff zurückgeführt werden können.

Abbildung 3.12 zeigt den Beitrag der Gitterschwingungen am Beispiel des Spektrums bei der höchsten gemessenen Temperatur von 290 K. In den beiden Grafiken von Abbildung 3.12 ist jeweils das Spektrum der Messung bei 290 K mit den berechneten Streubeiträgen der Gitterschwingungen dargestellt. In der oberen Grafik für den Fall einer zusätzlichen linearen Zustandsdichte, in der unteren für den Fall einer zusätzlichen Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$. Die Berechnungen wurden mit den aus der Messung bei 102 K erhaltenen Werten der Fitparameter α , β und γ durchgeführt (siehe Tabelle 3.1).

Man erkennt deutlich die zusätzliche diffusionsbedingte quasielastische Verbreiterung, die noch in Flugzeitkanälen kleiner als 200 bzw. Energieüberträgen größer als 4 meV zu beobachten ist. Des Weiteren erfordert auch bei 290 K die Beschreibung mit einer zusätzlichen linearen Zustandsdichte, wie zu erwarten, einen zu großen Beitrag der quadratischen Zustandsdichte. Im Gegensatz dazu liefert eine zusätzliche Zustandsdichte $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ eine qualitativ bessere Beschreibung. Der bei 290 K ausgeprägte Peak in dem Flugzeitkanal-Bereich 20 - 90 – das entspricht einem Energiegewinn der Neutronen von etwa 260 meV - 27 meV – resultiert aus den lokalen Moden des Wasserstoffs.

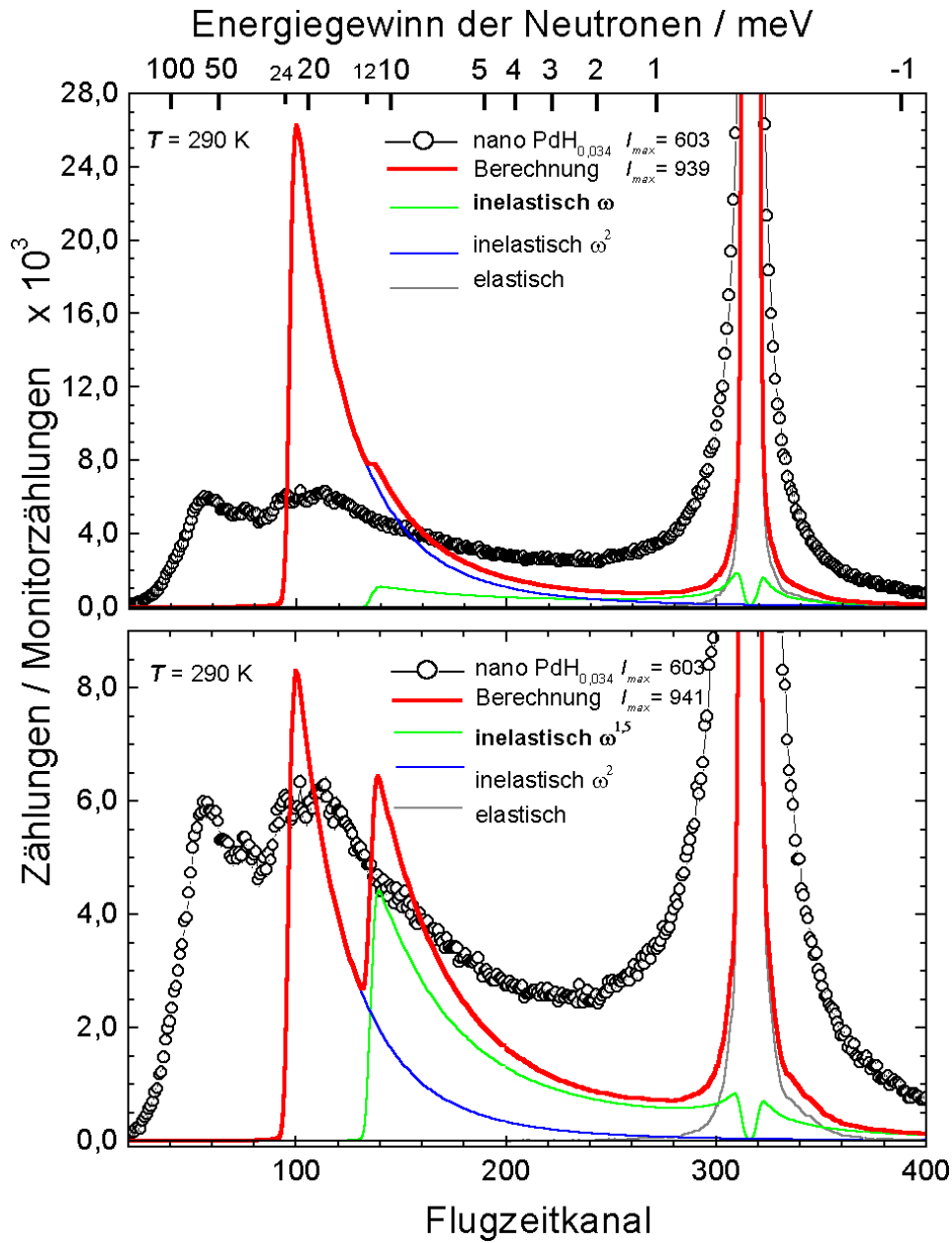


Abbildung 3.12:

Die mit den Ergebnissen der Anpassung bei 102 K berechneten Phononen-Streubeiträge der nanokristallinen $\text{PdH}_{0.034}$ -Probe für 290 K. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

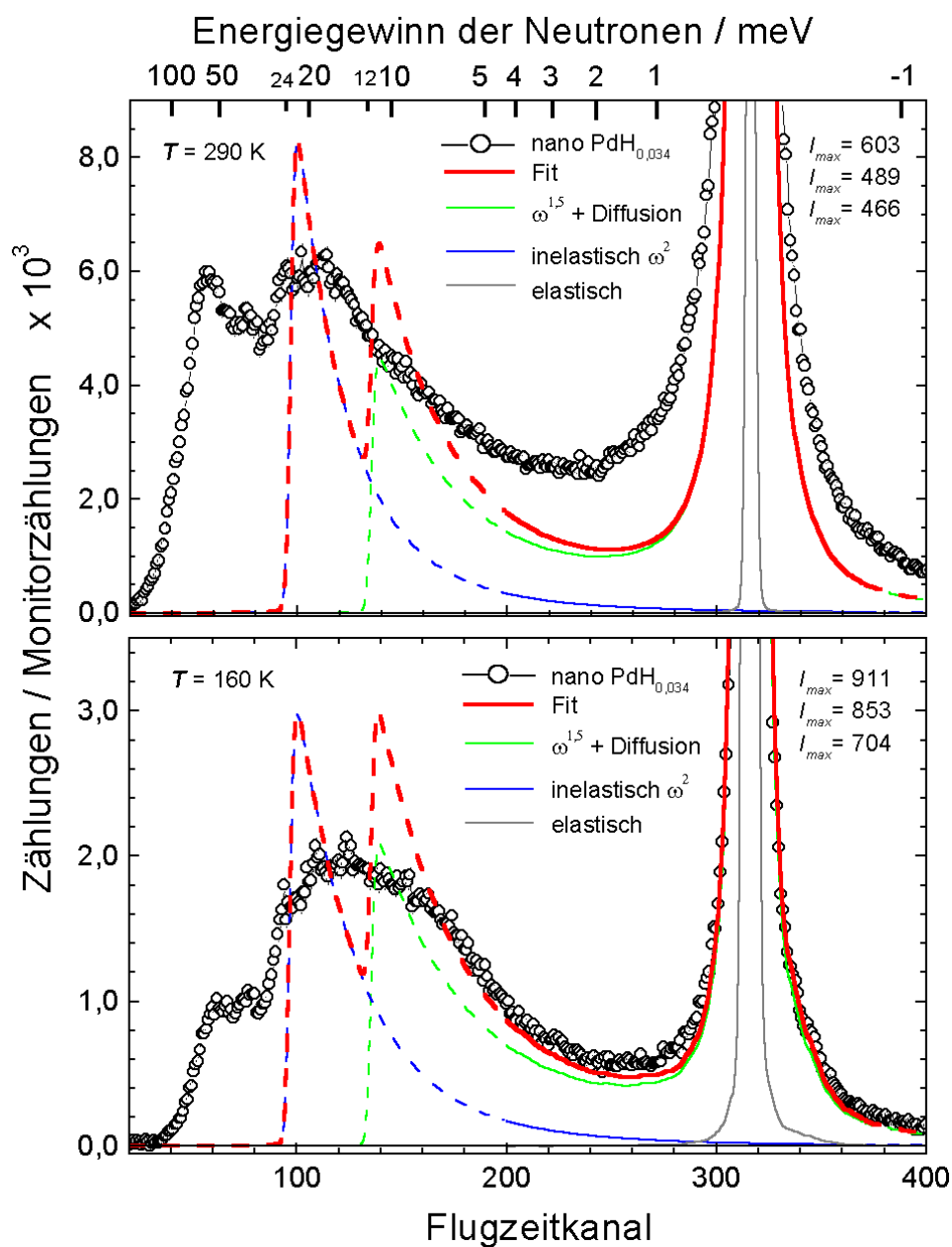


Abbildung 3.13:

Anpassungen der nanokristallinen PdH_{0,034}-Probe bei 290 K (obere Grafik) und 160 K (untere Grafik) unter Berücksichtigung der Diffusion mit einer Sprungrate. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

Modell mit einer Sprungrate

Für die Modellierung der Diffusion wurde in einem ersten Schritt das in Abschnitt 2.3.3 auf Seite 25 beschriebene drei-dimensionale Sprungmodell in polykristalliner Mittelung verwendet. Dabei wurde angenommen, dass die Diffusion des Wasserstoffs ausschließlich in den Korngrenzen stattfindet, die Sprungweite l dem Abstand 0,275 nm zweier Oktaederplätze im Palladium-Gitter entspreche und die Zustandsdichte der Schwingungen des Wasserstoffs mit $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ beschrieben werden kann. Die Vorfaktoren der beiden Zustandsdichten waren die aus der Messung bei 102 K erhaltenen Werte der Fitparameter α und β (siehe Tabelle 3.1). Um die Q -Abhängigkeit stärker zu berücksichtigen wurden für die drei Detektorgruppen (siehe Abschnitt 3.3.2, Seite 36) die Beiträge der Diffusion getrennt berechnet und erst anschließend aufaddiert. Die Ergebnisse der Anpassungen für 290 K (obere Grafik) und 160 K (untere Grafik) sind in der Abbildung 3.13 zu sehen. Für die niedrigste Temperatur von 160 K ist mit dem gewählten Modell noch eine befriedigende Beschreibung möglich. Allerdings erkennt man bei höheren Temperaturen systematische Abweichungen. Eine zufrieden stellende Beschreibung der Verbreiterung durch Diffusion ist mit nur einer Sprungrate eines drei-dimensionalen Sprungmodells nicht zu erhalten.

Modell mit zwei Sprungraten

Die Annahmen des obigen Sprungmodells implizieren Sprünge zwischen energetisch gleichwertigen Plätzen. Die Struktur der Korngrenzen lässt allerdings eine breite Verteilung der Platzenergien erwarten [Mut1987] (siehe dazu auch Kapitel 4.5.1, Seite 73) und somit die Annahme nur einer definierten Sprungrate als nicht realistisch erscheinen. Die Abweichungen zu obigem Modell könnten daher aus wenigen, deutlich schnelleren Sprungprozessen resultieren. In einem zweiten Schritt wurde deshalb das obige Modell auf zwei Sprungraten erweitert. Daraus ergibt sich für die Streufunktion durch Diffusion anstelle Gleichung (3.12) der Ausdruck

$$S_{inc,diff}(Q,\omega) = \zeta \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_1(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega_1(Q)]^2} + (1 - \zeta) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_2(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega_2(Q)]^2} \quad (3.18)$$

mit den beiden Q -abhängigen Breiten

$$\Delta\omega_{1/2}(Q) = \nu_{1/2} \left(1 - \frac{\sin(Ql)}{Ql} \right) \quad \text{mit} \quad \nu_{1/2} = \frac{6 D_{1/2}}{l^2} \quad (3.19)$$

und dem Wichtungsfaktor ζ .

Damit lässt sich die anzupassende Streufunktion schreiben als

Temperatur / K	Fitparameter				χ_{red}^2
	γ	ζ	$\Delta\omega_1$ / meV	$\Delta\omega_2$ / meV	
160	$5,03 \cdot 10^{-1}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$6,18 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	8,35
200	$4,85 \cdot 10^{-1}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{-1}$	$7,49 \cdot 10^{-4}$	18,43
230	$5,72 \cdot 10^{-1}$	$7,79 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	34,37
260	$5,88 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$4,49 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	48,93
290	$4,44 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$4,57 \cdot 10^{-1}$	$8,47 \cdot 10^{-3}$	60,77

Tabelle 3.2:

Werte der Fitparameter und der erzielten χ_{red}^2 für die Anpassungen an die Spektren bei 160 K bis 290 K. $\Delta\omega_1$ und $\Delta\omega_2$ sind die halben Halbwertsbreiten der beiden Lorentzlinien gemäß Gleichung (3.19), ζ ist deren Wichtungsfaktor und γ der nicht diffusionsverbreiterte elastische Anteil der Streufunktion.

$$S(Q, \omega) = \begin{cases} \alpha \cdot S_{inc,vib}^K(Q, \omega) + \beta \cdot \{S_{inc,vib}^{KG}(Q, \omega) \otimes S_{inc,diff}(Q, \omega)\} & : \omega \neq 0 \\ \gamma \cdot \delta(\omega) + \beta \cdot \{S_{inc,vib}^{KG}(Q, \omega) \otimes S_{inc,diff}(Q, \omega)\} & : \omega = 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

Insgesamt enthielt die Anpassung somit vier freie Fitparameter: Die Intensität γ der nicht-diffusionsverbreiterten elastischen Streuung, die beiden halben Halbwertsbreiten $\Delta\omega_1(Q)$ und $\Delta\omega_2(Q)$ der zwei quasielastischen Linien sowie den Wichtungsfaktor ζ der beiden Sprungprozesse. Die Vorfaktoren der beiden Zustandsdichten waren erneut keine Fitparameter sondern die aus der Messung bei 102 K erhaltenen Werte der Fitparameter α und β (siehe Tabelle 3.1).

Die Ergebnisse der Anpassungen sind in den Abbildungen 3.14 - 3.16 zu sehen. Die durchgezogenen Linien stellen erneut die im Anpassungsbereich (Flugzeitkanäle 200 - 370) erhaltenen Streubeiträge dar. Die gestrichelten Linien sind die mit den Werten der Fitparameter berechneten Streubeiträge außerhalb des Anpassungsbereich. Die obere Achse zeigt jeweils den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie. Die erhaltenen Werte der Fitparameter und der erzielten χ_{red}^2 sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Man erkennt eine deutlich bessere Beschreibung der Spektren mit dem Modell zweier Sprungraten. Allerdings sind weiterhin systematische Abweichungen im Bereich von 1 meV bis 5 meV zu beobachten. Die sehr gute Übereinstimmung bei der Temperatur von 160 K ist auf die nur geringe diffusionsbedingte Verbreiterung des Neutronenstreuspektrums zurückzuführen.

Mögliche Gründe für die Abweichungen und die scheinbare Temperaturabhängigkeit des Wichtungsfaktors ζ könnten weiterhin in der unzulänglichen Modellierung

der Diffusion liegen. Wie bereits erwähnt, ist für die Diffusion in den Korngrenzen durchaus ein breites Spektrum von Sprungraten denkbar, was durch die Annahme von nur zwei charakteristischen Sprungraten nicht ausreichend widerspiegelt wird. Des Weiteren basiert das Modell auf einer drei-dimensionalen Sprungdiffusion. In welchem Maße in den Korngrenzen bereits Einschränkungen auf weniger als drei Dimensionen greifen, ist unbekannt und in diesem Modell auch unberücksichtigt. Unabhängig von dem Modell der Diffusion sind die Annahmen zu den Zustandsdichten. Ihre Form wird zwar aus den Messungen bei tiefen Temperaturen nahe gelegt, allerdings wirken sich geringfügige Abweichungen bei der Extrapolation zu hohen Temperaturen immer deutlicher aus. Eine optimale Anpassung an die Spektren ist somit nicht zu erwarten. Im Gegenteil, trotz des Zusammenspiels der Schwingungen und der Diffusion in den Korngrenzen ist eine zufrieden stellende Beschreibung möglich.

Aus den Anpassungen lassen sich gemäß Gleichung (3.19) die Diffusionskonstanten

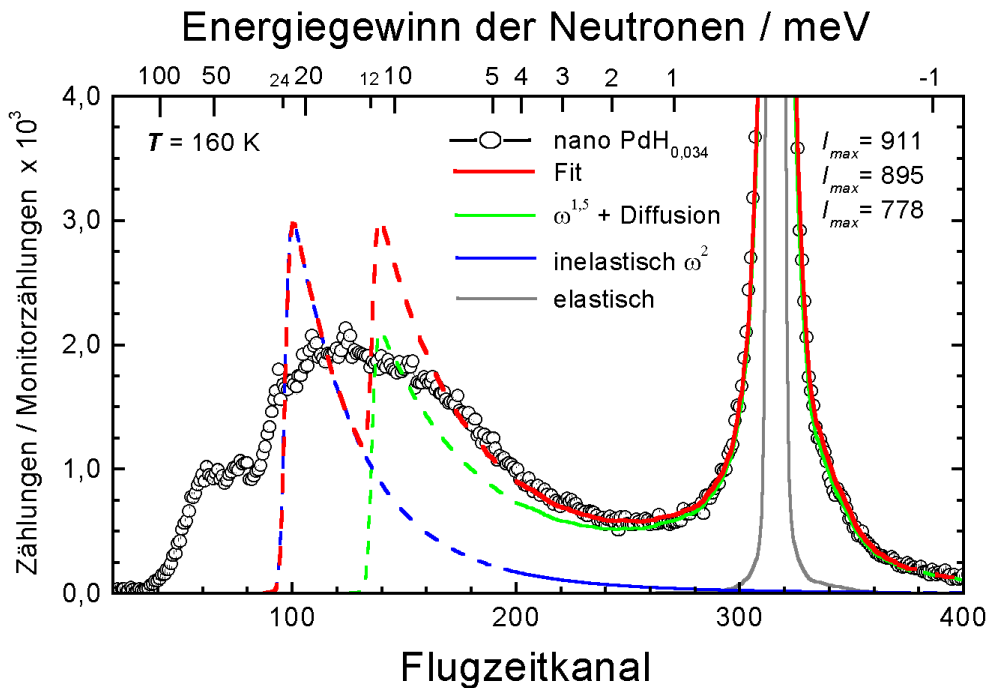


Abbildung 3.14:

Anpassungen der nanokristallinen $\text{PdH}_{0,034}$ -Probe bei 160 K unter Berücksichtigung der Diffusion mit zwei Sprungraten. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{\max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

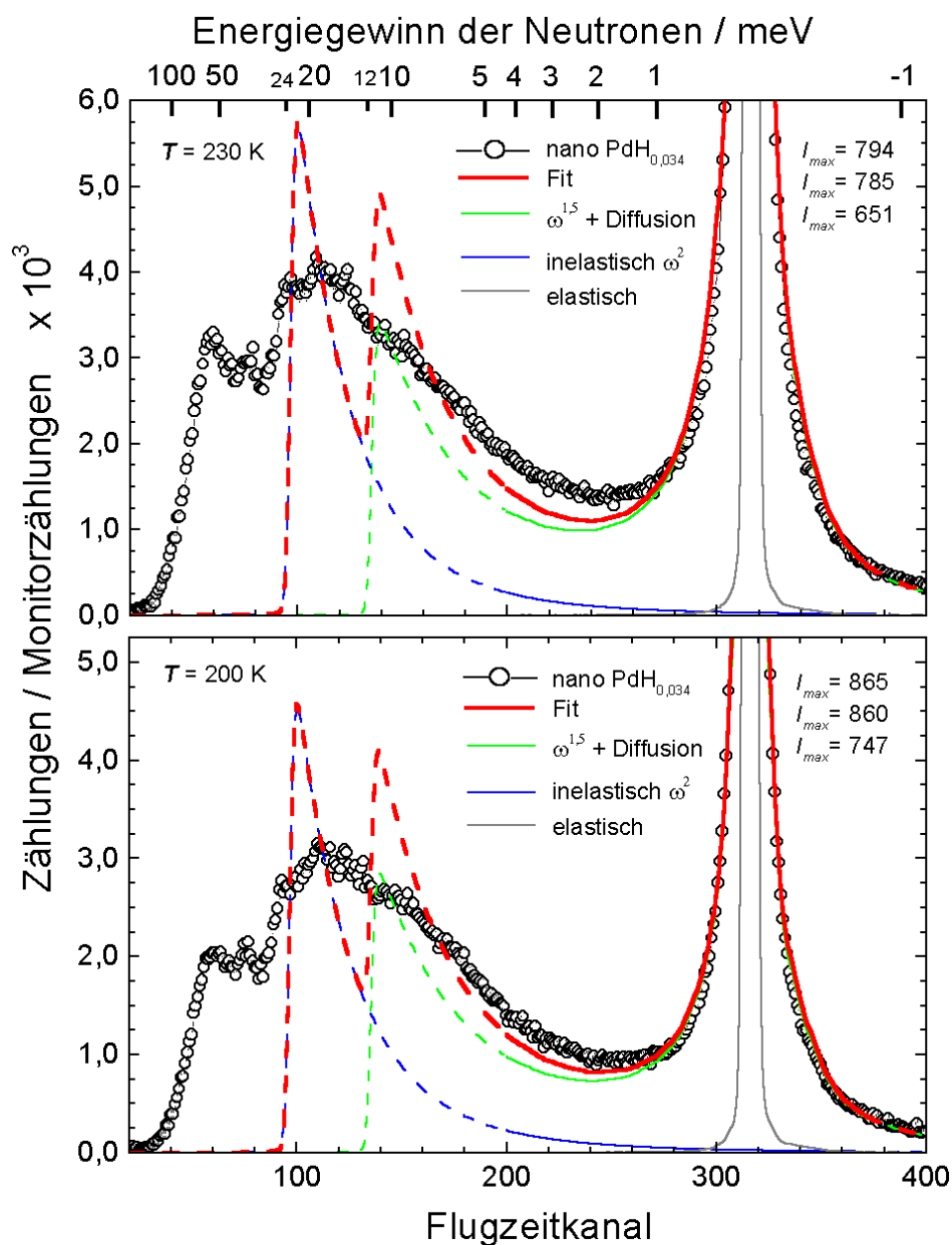


Abbildung 3.15:

Anpassungen der nanokristallinen PdH_{0.034}-Probe bei 230 K (obere Grafik) und 200 K (untere Grafik) unter Berücksichtigung der Diffusion mit zwei Sprungraten. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{\max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

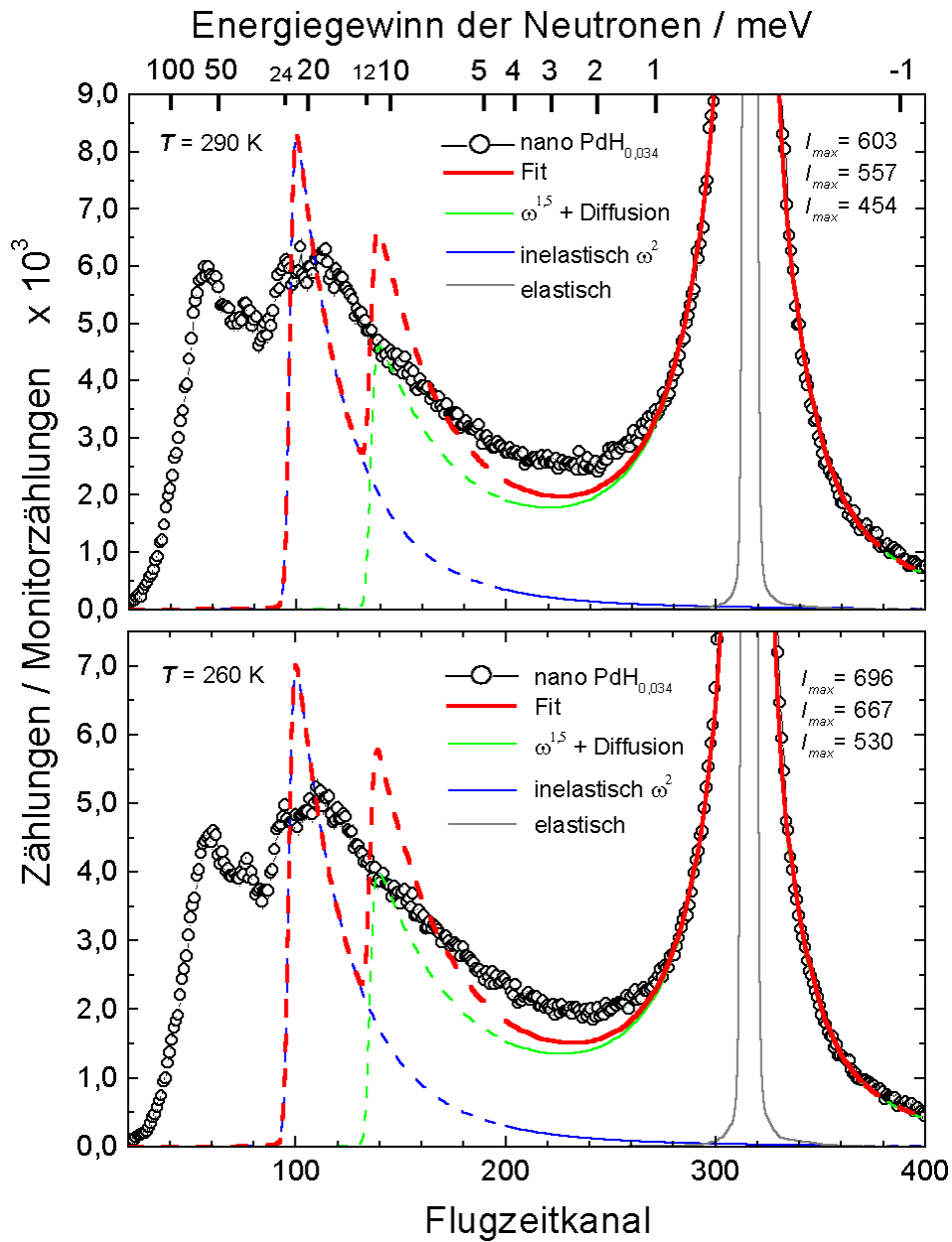


Abbildung 3.16:

Anpassungen der nanokristallinen PdH_{0.034}-Probe bei 290 K (obere Grafik) und 260 K (untere Grafik) unter Berücksichtigung der Diffusion mit zwei Sprungraten. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

einer langsamen Sprungdiffusion (D_2) mit einem Anteil von etwa 90 % und einer schnellen (D_1) mit einem Anteil von etwa 10 % ermitteln. Ihre Werte sind in Abbildung 3.17 zusammen mit den Werten für die Diffusion in der α -Phase von gewöhnlichem grob-polykristallinem Palladium (siehe Gleichung (2.3), Seite 15) [Wip1997] eingetragen. Zusätzlich sind die für 283 K bzw. 293 K auf elektrochemischem Wege ermittelten Diffusionskonstanten für nanokristallines und grob-polykristallines Palladium eingezeichnet [Mut1987, Nat1997].

Die Werte für 200 K bis 290 K zeigen in der logarithmischen Darstellung eine lineare Abhängigkeit in der reziproken Temperatur, was ein Charakteristikum thermisch aktivierter Prozesse ist. Die linearen Anpassungen liefern für die Diffusionskonstanten D_1 und D_2 folgende Arrhenius-Darstellungen

$$D_1 = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(-\frac{11 \text{ meV}}{k_B T}\right) \quad (3.21)$$

$$D_2 = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(-\frac{139 \text{ meV}}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

Die Werte für 160 K weichen von dem linearen Verhalten ab und wurden aus der Berechnung des linearen Zusammenhangs herausgenommen. Wie bereits erwähnt, zeigt das Spektrum bei 160 K nur eine geringe diffusionsbedingte Verbreiterung, was zu einem relativ großen Fehler in der Bestimmung der Diffusionskonstanten führt.

Die Diffusionskonstanten beider Sprungprozesse liegen deutlich oberhalb der von grob-polykristallinem Palladium bekannten Werten. Die Aktivierungsenergien von 139 meV bzw. 11 meV sind deutlich niedriger als in grob-polykristallinem Palladium ($E_a = 230 \text{ meV}$). Die beobachteten hohen Sprungraten und niedrigen Aktivierungsenergien können mit einer breiten Verteilung der Platzenergien in den Korngrenzen, wie sie Mütschele et al. aufgrund elektrochemischer Messungen postulieren [Mut1987], erklärt werden: Dem Wasserstoff stehen in den Korngrenzen energetisch günstigere Plätze als im regulären Gitter zur Verfügung, die durch eine geringere Energie-Barriere getrennt sind.

Die Diffusionskonstante der hauptsächlich vorliegenden, langsamen Sprungdiffusion bei 290 K ist in relativ guter Übereinstimmung mit den aus elektrochemischen Messungen ermittelten chemischen Diffusionskonstanten [Mut1987, Nat1997]. Ebenfalls mit quasielastischer Neutronenstreuung untersuchten Janßen et al. [Jan1997] die Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium. Allerdings ließen sie die Änderung der Phononen-Zustandsdichte vollkommen unberücksichtigt und beschrieben die beobachtete Verbreiterung allein mit dem Diffusionsmodell analog Gleichung (3.19). Sie erhalten als Aktivierungsenergien für die langsame Sprungdiffusion 59 meV und für die schnelle 35 meV. Diffusionskonstanten geben sie nicht an. Ihre Aktivierungsenergien liegen zwischen den hier erhaltenen Werten.

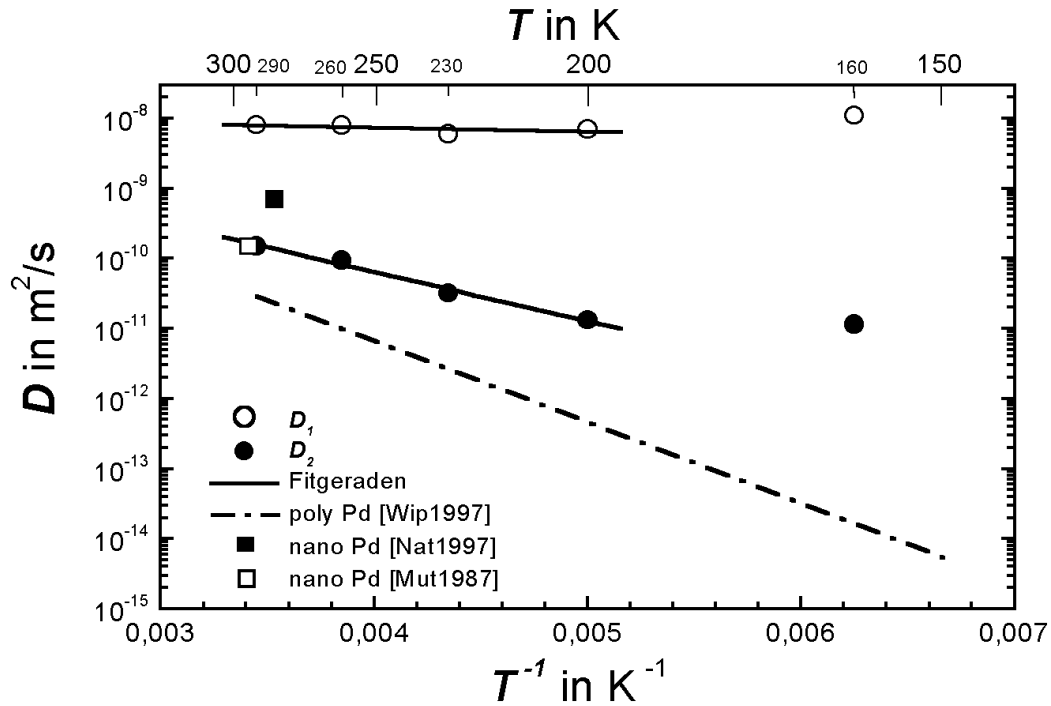


Abbildung 3.17:

Die aus den Halbwertsbreiten gemäß Gleichung (3.19) berechneten Diffusionskonstanten D_1 und D_2 der nanokristallinen $\text{PdH}_{0,034}$ -Probe. Zum Vergleich sind die Diffusionskonstanten in der α -Phase von grob-polykristallinem Palladium [Wip1997] sowie die chemischen Diffusionskonstanten aus [Mut1987] und [Nat1997] ebenfalls eingetragen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Rahmen des vorgestellten Modells zweier Sprungdiffusionen eine Beschreibung der Spektren auch bei hohen Temperaturen möglich ist. Die erhaltenen Diffusionskonstanten weisen auf thermisch aktivierte Prozesse hin. Ihre Werte sind deutlich größer und die Aktivierungsenergien deutlich niedriger als in grob-polykristallinem Palladium. Zur Klärung der noch vorhandenen systematischen Abweichungen in den Anpassungen sind aber noch weiter gehende Untersuchungen des Wasserstoff-Diffusionsverhaltens in den Korngrenzen notwendig.

4 Löslichkeit von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium-Silber

In diesem Kapitel wird die Herstellung von nanokristallinen Palladium-Silber-Legierungen mit der Methode des mechanischen Mahlens vorgestellt und die Ergebnisse von Wasserstoff-Löslichkeitsmessungen diskutiert.

4.1 Einführung und Motivation

Ziel der im Folgenden beschriebenen Experimente war es, das Löslichkeitsverhalten von Wasserstoff in nanokristallinem Material zu untersuchen. Für die Auswahl des Materials war zu beachten, dass die Oberflächen der meisten Metalle erst für Temperaturen oberhalb 400 °C für Wasserstoff durchlässig werden. Nanokristalline Materialien befinden sich allerdings nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und werden bei diesen hohen Temperaturen sehr rasch durch Kornwachstum zerstört [Gun1992]. Ausnahmen sind Palladium und Palladium-Silber-Legierungen. Sie zählen zu den wenigen bekannten Materialien, die bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff be- und entladen werden können. Ihre van-der-Waals-Gas-ähnlichen Phasendiagramme sind zudem in der Theorie gut verstanden und im Wesentlichen auf elastische Wechselwirkungen zurückzuführen [Wic1964, Bro1965]. Während es zu nanokristallinem Palladium bereits einige Untersuchungen gibt [Mut1987a, Stu1992, Eas1993, Jun1997], ist das Löslichkeitsverhalten von nanokristallinen Palladium-Silber-Legierungen noch nicht untersucht.

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mittels mechanischen Mahlens hergestellt. Dies ist ein bekanntes Verfahren zur Herstellung sowohl von nanokristallinen Materialien als auch von Legierungen (siehe dazu Kapitel 2.1.2). Es bietet die Möglichkeit beides zu verbinden und sozusagen in situ eine nanokristalline Legierung aus elementaren Ausgangssubstanzen herzustellen.

4.2 Herstellung und Charakterisierung von nanokristallinem Pd-Ag

Zur Herstellung der Legierungen wurden pulverförmiges Palladium der Reinheit 99,9+ % und der Teilchengrößen kleiner $60\text{ }\mu\text{m}$ sowie pulverförmiges Silber der Reinheit 99,9 % und der Teilchengrößen zwischen $0,7$ und $1,2\text{ }\mu\text{m}$ von der Firma ChemPur GmbH, Karlsruhe, bezogen. Die Chargen für den Mahlprozess hatten jeweils eine Gesamtmasse von ca. 6 g und eine Zusammensetzung gemäß der gewünschten Stöchiometrie.

Die Proben wurden in einem Standard-Mahlbehälter der Fa. SPEX aus gehärtetem Stahl gemahlen. Für die Legierung $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ wurden vier Stahlkugeln verwendet. Die Gesamtmasse der Stahlkugeln betrug 18,8 g. Die Legierungen $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$, $\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}$ und $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ wurden mit härteren Kugeln aus Wolframcarbid hergestellt. Ihre Gesamtmasse betrug 21,6 g.

In vorangegangenen Experimenten mit reinem Palladium [Jun1997] wurde beobachtet, dass Palladium-Pulver während des Mahlvorgangs zusammenbackt und die Oberflächen des Behälters und der Kugeln bedeckt. Dieses Verhalten ist auch von anderen Materialien bekannt und wird als "Kaltschweißen" bezeichnet [Koc1992]. Das Kaltschweißen kann durch einen flüssigen Mahlzusatz, beispielsweise durch Heptan oder Hexafluorbenzol verhindert werden [Koc1992]. Um eine Beladung mit Wasserstoff bereits während des Mahlvorgangs ausschließen zu können wurde mit Hexafluorbenzol ein Wasserstoff freier Zusatz gewählt.

Die Mahldauer der einzelnen Chargen aus Metallpulver und Hexafluorbenzol betrug 60 h.

Durch den Mahlbehälter und die Mahlkugeln aus Stahl bzw. Wolframcarbid wurden die Proben vor allem mit Eisen bzw. Wolfram verunreinigt. Eine quantitative Analyse der Verunreinigungen erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (siehe dazu Kapitel 2.1.3, Seite 10). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Des Weiteren ergaben die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop, dass das Eisen homogen in den Palladium-Silber-Teilchen verteilt ist, hingegen das Wolfram hauptsächlich in separaten Wolframcarbid-Teilchen vorliegt.

Vor der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Aufnahme der Löslichkeitsisothermen wurde der Mahlzusatz bis zu einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$ abgepumpt. Fluor-Rückstände durch den Mahlzusatz konnten daher nicht nachgewiesen werden.

Die Proben wurden an einem Siemens Diffraktometer D500 mit Cu-K_α Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ untersucht. Zur Kalibrierung der Streuwinkel wurde den Röntgenproben Silizium beigemischt, dessen Gitterparameter ($a = 0,357\text{ nm}$) als bekannt angenommen wurde. In Abbildung 4.1 ist ein Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms an nanokristallinem $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ dargestellt. Zum Vergleich sind

	Palladium in %	Silber in %	Eisen in %	Wolfram in %
$\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$	87 ± 1	10 ± 1	$2,5 \pm 0,5$	
$\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$	74 ± 1	18 ± 1	$2,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$
$\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}$	61 ± 1	27 ± 1	$5,0 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$
$\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$	55 ± 1	39 ± 1	$2,0 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,5$

Tabelle 4.1:

Mittlere Zusammensetzung der nanokristallinen Palladium-Silber-Legierungen (bestimmt aus Röntgenfluoreszenzanalysen).

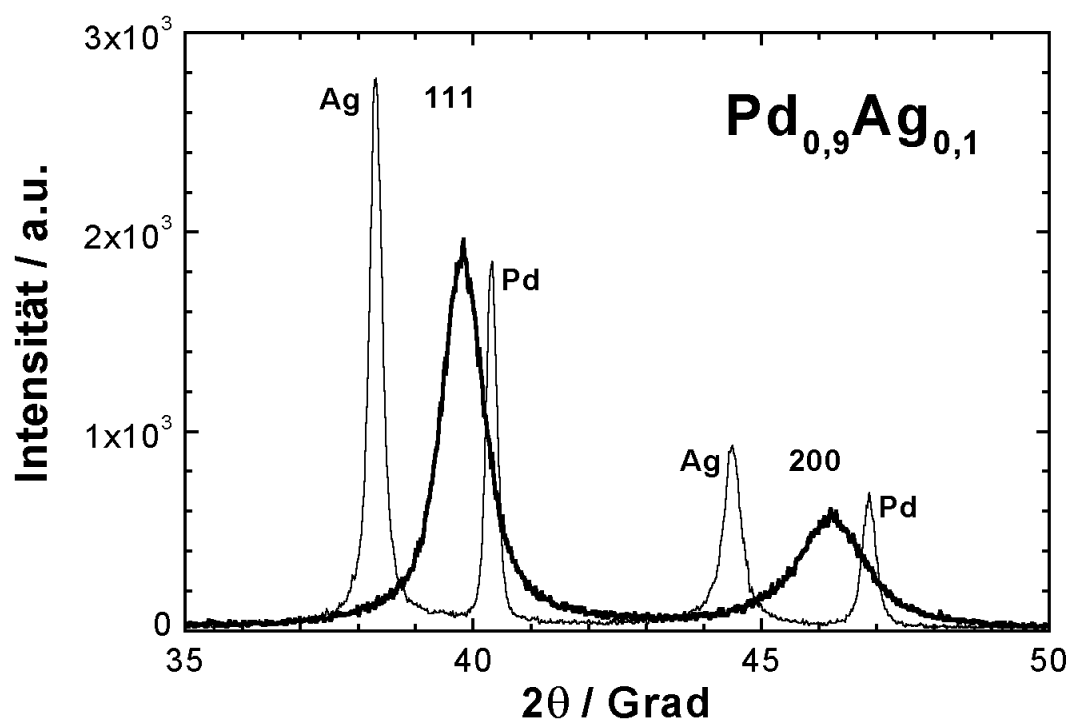


Abbildung 4.1:

Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm der nanokristallinen $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ -Legierung. Zum Vergleich sind die Spektren der elementaren Ausgangssubstanzen Palladium und Silber mit eingetragen.

	Gitterparameter a in nm	Korngröße h in nm	Mikroverspannung $\frac{\Delta a}{a}$ in %
Pd _{0,9} Ag _{0,1}	$0,3934 \pm 0,0002$	24	0,27
Pd _{0,8} Ag _{0,2}	$0,3975 \pm 0,0002$	18	0,40
Pd _{0,7} Ag _{0,3}	$0,3976 \pm 0,0002$	22	0,21
Pd _{0,6} Ag _{0,4}	$0,3977 \pm 0,0002$	23	0,22

Tabelle 4.2:

Röntgendiffraktometrisch bestimmte Gitterparameter, Korngrößen und Mikroverspannungen der einzelnen Palladium-Silber-Legierungen.

zusätzlich die Spektren der elementaren Ausgangssubstanzen Palladium und Silber eingetragen.

Dass es sich nach dem Mahlvorgang tatsächlich um Legierungen handelt, wird aus Abbildung 4.1 ersichtlich. Man erkennt, dass sich nach dem Mahlvorgang eine ebenfalls flächenzentriert-kubische Phase ausgebildet hat, deren Gitterparameter $a = (0,3934 \pm 0,0002)$ nm zwischen den Werten für die Ausgangssubstanzen Palladium $a_{Pd} = 0,3890$ nm und Silber $a_{Ag} = 0,4086$ nm liegt. Die Streupeaks sind deutlich verbreitert. Eine breite Verteilung der Gitterparameter durch stark unterschiedliche chemische Zusammensetzungen konnte anhand der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse ausgeschlossen werden. Die gesamte Peakverbreiterung wurde daher zur Abschätzung der Korngröße und der Mikroverspannung verwendet (siehe dazu Kapitel 2.1.3, Seite 9). Die Werte für die einzelnen Legierungen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Alle vier Proben besitzen eine vergleichbare mittlere Korngröße im Bereich von 20 nm.

4.3 Löslichkeitsisothermen

In dem folgenden Abschnitt werden die Löslichkeitsisothermen der einzelnen Legierungen vorgestellt und diskutiert. Zunächst für die nanokristalline Legierung Pd_{0,9}Ag_{0,1}, im Anschluss daran für die drei anderen Zusammensetzungen.

Bei der Aufnahme von Löslichkeitsisothermen ist die Richtung der Konzentrationsänderung von Bedeutung. In einem Zwei-Phasen-Gebiet unterscheiden sich Aufbaumessungen mit steigender Wasserstoff-Konzentration und Abbaumessungen mit fallender Wasserstoff-Konzentration (Hysterese). Ursache hierfür ist die Arbeit, die zur Ausbildung benachbarter Gebiete mit unterschiedlichem Gitterparameter aufzubringen ist. Die hier vorgestellten Löslichkeitsisothermen wurden durch Aufbaumessungen gewonnen. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen wurden jeweils

mehrere Aufbaumessungen durchgeführt. Die Übereinstimmung war so gut, dass zur Darstellung der Löslichkeitsisothermen die Messdaten aller Aufbaumessungen verwendet werden konnten. Die Temperatur der Proben wurde durch ein Wasserbad auf 0,1 K genau geregelt. Die verwendete Ultra-Hoch-Vakuum-Anlage ist in [Sch1989] ausführlich erläutert.

Die Messungen an $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ wurden in Zusammenarbeit mit Holger Stork, die an $\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}$ mit Andreas Wolf und die an $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ mit Aneta Goska durchgeführt.

4.3.1 Nanokristallines $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$

In Abbildung 4.2 sind die Löslichkeitsisothermen von Wasserstoff für 303 K und 353 K dargestellt (runde Symbole). Aufgetragen ist die Wurzel aus dem Gleichgewichtsdruck des Wasserstoff-Gases über das Atomzahlverhältnis Wasserstoff- zu Metallatome. Gemäß des Sievertsschen Gesetzes sollte in dieser Darstellung für kleine Atomzahlverhältnisse ein linearer Zusammenhang zu beobachten sein (siehe dazu Kapitel 2.2.1, Seite 11). Zum Vergleich sind Daten von grob-polykristallinem $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ für 303 K und 348 K eingetragen [Bro1965], die allerdings aus Abbaumessungen gewonnen wurden (eckige Symbole). Die Richtung der Messung ist durch Pfeile angedeutet. Die durchgezogenen Linien dienen nur der Verdeutlichung des Kurvenverlaufs.

Für kleine Atomzahlverhältnisse erkennt man, dass die Löslichkeit, d.h. das Atomzahlverhältnis bei gegebenem Gleichgewichtsdruck, in nanokristallinem $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ deutlich größer ist als im Falle der grob-polykristallinen Probe. Mit steigendem Atomzahlverhältnis kehrt sich das Verhalten um und die Löslichkeit nimmt deutlich ab. Überraschenderweise lässt sich im untersuchten Druckbereich (bis zu einem Gleichgewichtsdruck von etwa $9,5 \cdot 10^4$ Pa) kein Zwei-Phasen-Gebiet beobachten. Die Ausbildung der Mischungslücke ist vollständig unterdrückt.

Der Vergleich der Isothermen bei 303 K und 353 K zeigt eine höhere Löslichkeit bei der tieferen Temperatur. Die nanokristalline Legierung ist also ebenso wie das grob-polykristalline Material ein exothermer Löser. Des Weiteren erkennt man für kleine Atomzahlverhältnisse bei beiden Temperaturen ein weitgehend lineares Verhalten.

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 auf Seite 15 erläutert, können metallische Verunreinigungen die Löslichkeit von Wasserstoff beeinflussen. Um diesen Einfluss abzuschätzen wurde die gleiche Probe in zwei Schritten getempert. Nach jedem Temperschritt wurden erneut Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen bei 303 K aufgenommen und die Probe röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Nach dem ersten Temperschritt auf 473 K – für 2 Stunden – ergibt sich für die mittlere Korngröße ein leichter Anstieg von 24 nm auf 28 nm und für die Mikroverspannung ein Rückgang von 0,24 % auf 0,15 %. Nach dem zweiten Temperschritt auf 1230 K – ebenfalls

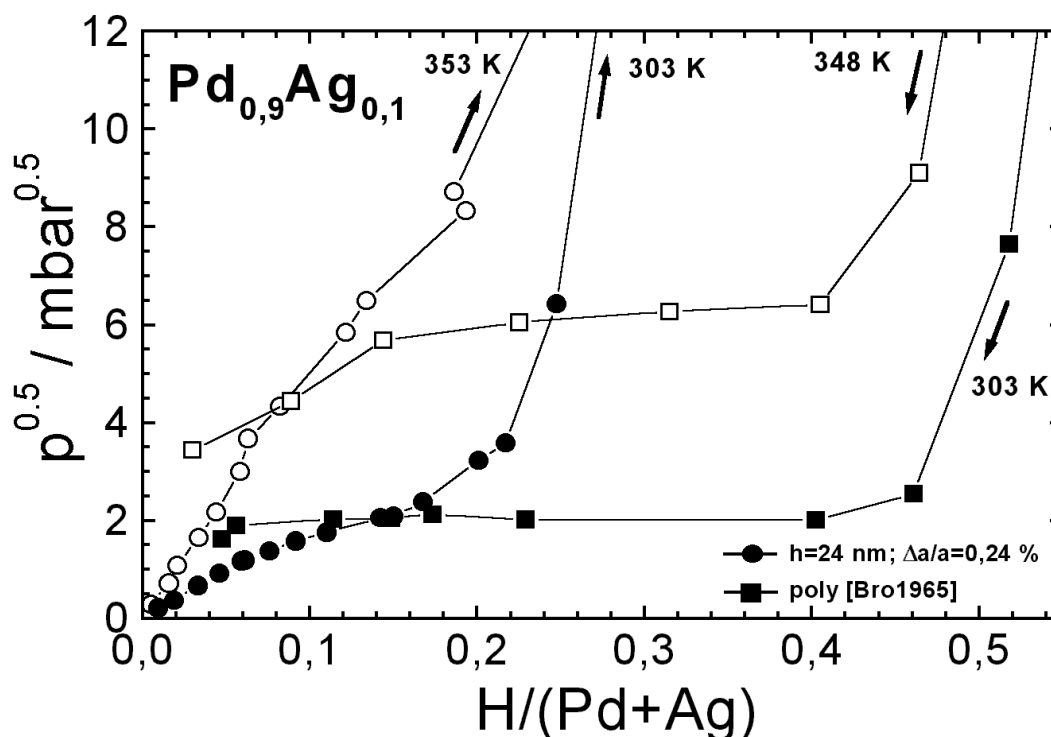


Abbildung 4.2:

Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen in nanokristallinem $Pd_{0.9}Ag_{0.1}$ für 303 K und 353 K (runde Symbole). Zum Vergleich sind Daten von grob-polykristallinem $Pd_{0.9}Ag_{0.1}$ für 303 K und 348 K eingetragen (eckige Symbole) [Bro1965]. Die Pfeile deuten die Richtung der Messung an: Aufbaumessungen an der nanokristallinen Probe, Abbaumessungen an der grob-polykristallinen Probe.

für 2 Stunden – ist nur noch eine geringe Peak-Verbreiterung im Röntgendiffraktogramm zu erkennen, aus der sich eine mittlere Korngröße von 87 nm und eine Mikroverspannung von 0,02 % abschätzen lässt.

In Abbildung 4.3 sind die drei Isothermen bei 303 K für die gleiche Probe direkt nach der Herstellung, nach dem Tempersschritt auf 473 K sowie nach dem Tempersschritt auf 1230 K dargestellt (runde Symbole). Aufgetragen ist erneut die Wurzel aus dem Gleichgewichtsdruck über das Atomzahlverhältnis. Wie in Abbildung 4.2 sind zum Vergleich die Daten der grob-polykristallinen Probe hinzugefügt (eckige Symbole). Ebenso sind die Richtungen der Messungen wieder durch Pfeile angedeutet und die durchgezogenen Linien dienen nur der Verdeutlichung des Kurvenverlaufs.

Man erkennt, dass sich mit zunehmender Korngröße und abnehmender Mikroverspannung das Löslichkeitsverhalten dem von grob-polykristallinem Material annähert. Es sind deutlich die Herausbildung des Zwei-Phasen-Gebietes und die

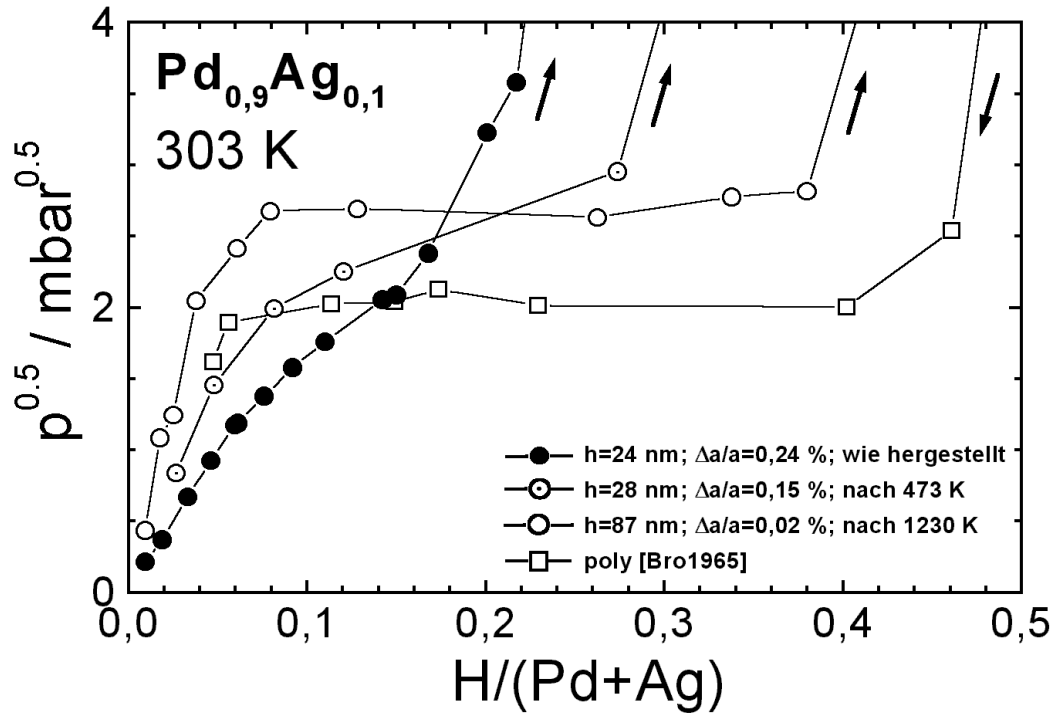


Abbildung 4.3:

Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen in nanokristallinem $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ für 303 K (runde Symbole). Dargestellt ist dreimal die gleiche Probe: direkt nach der Herstellung, nach dem Tempersschritt auf 473 K und nach dem Tempersschritt auf 1230 K. Zum Vergleich sind Daten von grob-polykristallinem $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ für 303 K eingetragen (eckige Symbole) [Bro1965]. Die Pfeile deuten die Richtung der Messung an: Aufbaumessungen an der nanokristallinen Probe, Abbaumessungen an der grob-polykristallinen Probe.

Erhöhung des Gleichgewichtsdrucks innerhalb der Mischungslücke zu beobachten. Aus der Isothermen nach dem Tempersschritt auf 1230 K lassen sich die Grenzkonzentrationen der beiden Phasen abschätzen zu $n_{\alpha_{\max}} \approx 5\%$ und $n_{\alpha'_{\min}} \approx 42\%$. Die geringen Abweichungen zu den Zahlenwerten für grob-polykristallines Material von $n_{\alpha_{\max, \text{poly}}} \approx 5\%$ und $n_{\alpha'_{\min, \text{poly}}} \approx 46\%$ [Bro1965] können auf die Verunreinigung mit Eisen zurückgeführt werden. Voraussetzung dafür ist, dass der in Abschnitt 2.2.4 auf Seite 15 bereits beschriebene Einfluss von 2,5 Atomprozent Eisen auf reines Palladium nicht wesentlich von dem Einfluss auf eine $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ -Legierung abweicht. Aufgrund des niedrigen Silber-Anteils ist eine drastische Abweichung allerdings auch nicht zu erwarten. Die Unterschiede im Gleichgewichtsdruck innerhalb der Mischungslücke sind im Rahmen üblicher Hysterese-Effekte, die für Auf- und Abbaumessungen beobachtet werden können [Ale1978].

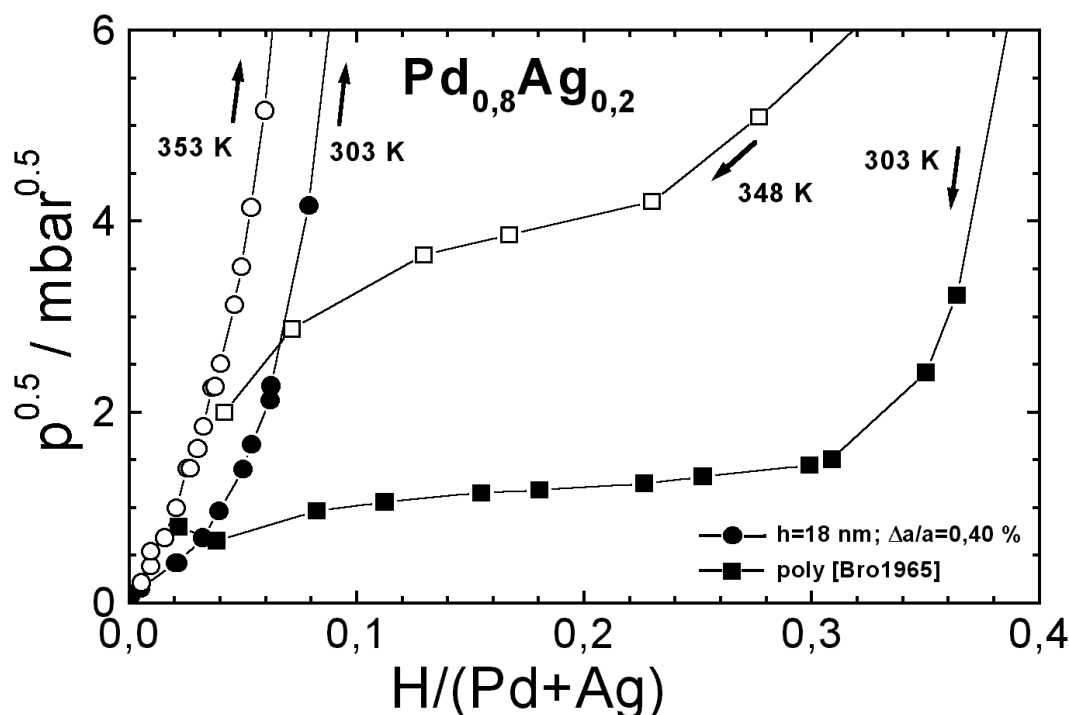


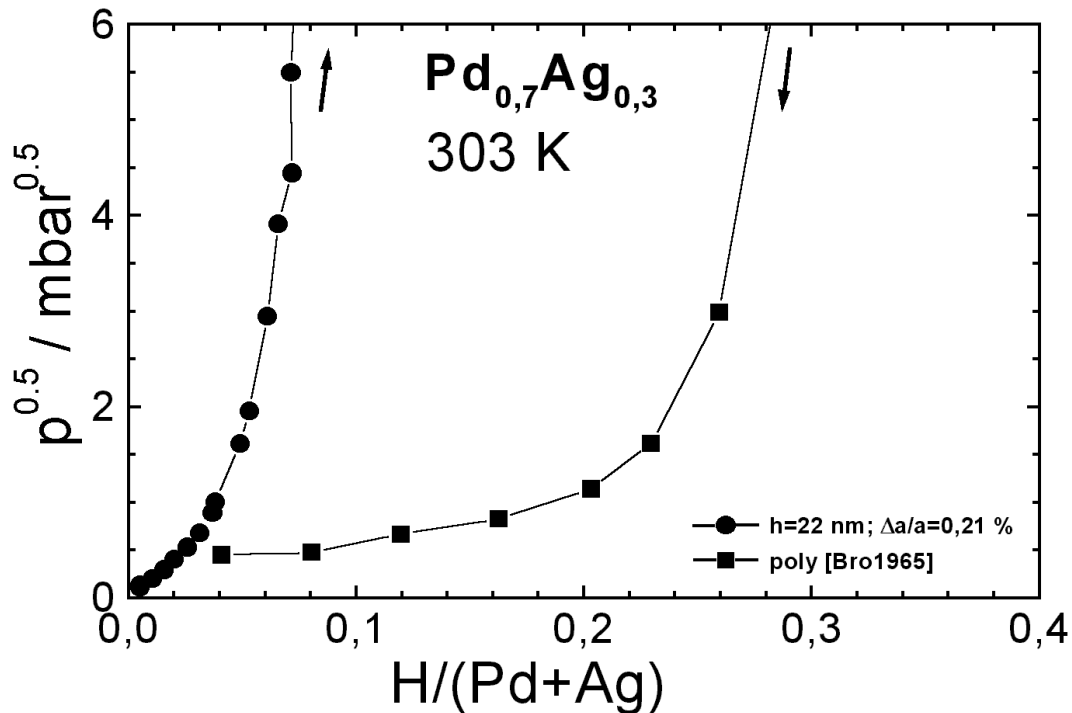
Abbildung 4.4:

Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen in nanokristallinem $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ für 303 K und 353 K (runde Symbole). Zum Vergleich sind Daten von grob-polykristallinem $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ für 303 K und 348 K eingetragen (eckige Symbole) [Bro1965]. Die Pfeile deuten die Richtung der Messung an: Aufbaumessungen an der nanokristallinen Probe, Abbaumessungen an der grob-polykristallinen Probe.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass sich das Lösungsverhalten von Wasserstoff in nanokristallinem $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ deutlich von dem in grob-polykristallinem Material gleicher Zusammensetzung unterscheidet. Metallische Verunreinigungen durch den Herstellungsprozess können als Ursache ausgeschlossen werden.

4.3.2 Nanokristallines $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$, $\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}$, $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$

Für drei weitere Zusammensetzungen wurden Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen bei 303 K, für die $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ -Legierung auch bei 353 K aufgenommen. Sie sind in den Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.6 dargestellt (runde Symbole). Zusätzlich zu sehen sind die Daten für grob-polykristallines Material [Bro1965] (eckige Symbole). Aufgetragen ist erneut die Wurzel aus dem Gleichgewichtsdruck über das Atomzahlverhältnis. Die Richtung der Messung ist durch Pfeile angedeutet und die durchgezogenen Linien dienen nur der Verdeutlichung des Kurvenverlaufs.

**Abbildung 4.5:**

Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen in nanokristallinem Pd_{0,7}Ag_{0,3} für 303 K (runde Symbole). Zum Vergleich sind Daten von grob-polykristallinem Pd_{0,7}Ag_{0,3} für 303 K eingetragen (eckige Symbole) [Bro1965]. Die Pfeile deuten die Richtung der Messung an: Aufbaumessungen an der nanokristallinen Probe, Abbaumessungen an der grob-polykristallinen Probe.

Man erkennt für alle Zusammensetzungen einen weitgehend linearen Verlauf bei kleinen Atomzahlverhältnissen. Aufgrund fehlender Daten für grob-polykristallines Material kann einer Änderung der Löslichkeit bis etwa 4 % nicht festgestellt werden. Eine Ausnahme ist die Pd_{0,8}Ag_{0,2}-Legierung. Der Vergleich bei 303 K ergibt eine erhöhte Löslichkeit für kleine Atomzahlverhältnisse analog zur Pd_{0,9}Ag_{0,1}-Legierung (siehe Abschnitt 4.3.1, Seite 65). Für Atomzahlverhältnisse ab etwa 4 % ist die Löslichkeit deutlich reduziert. Es bildet sich im untersuchten Druckbereich bis zu einem Gleichgewichtsdruck von ca. $9,5 \cdot 10^4$ Pa kein Zwei-Phasen-Gebiet aus. Es ist keine Mischungslücke zu beobachten.

Während bei grob-polykristallinem Material die Löslichkeit in der α' -Phase mit steigendem Silber-Anteil deutlich abnimmt — $n_{\alpha'_{min}}$ sinkt bei vergleichbaren Gleichgewichtsdrücken von etwa 36 % (Pd_{0,8}Ag_{0,2}) auf etwa 16 % (Pd_{0,6}Ag_{0,4}) — ist in den drei nanokristallinen Legierungen keine systematische Änderung mit dem Silber-Anteil zu beobachten. Allein der Vergleich mit der Pd_{0,9}Ag_{0,1}-Legierung zeigt eine

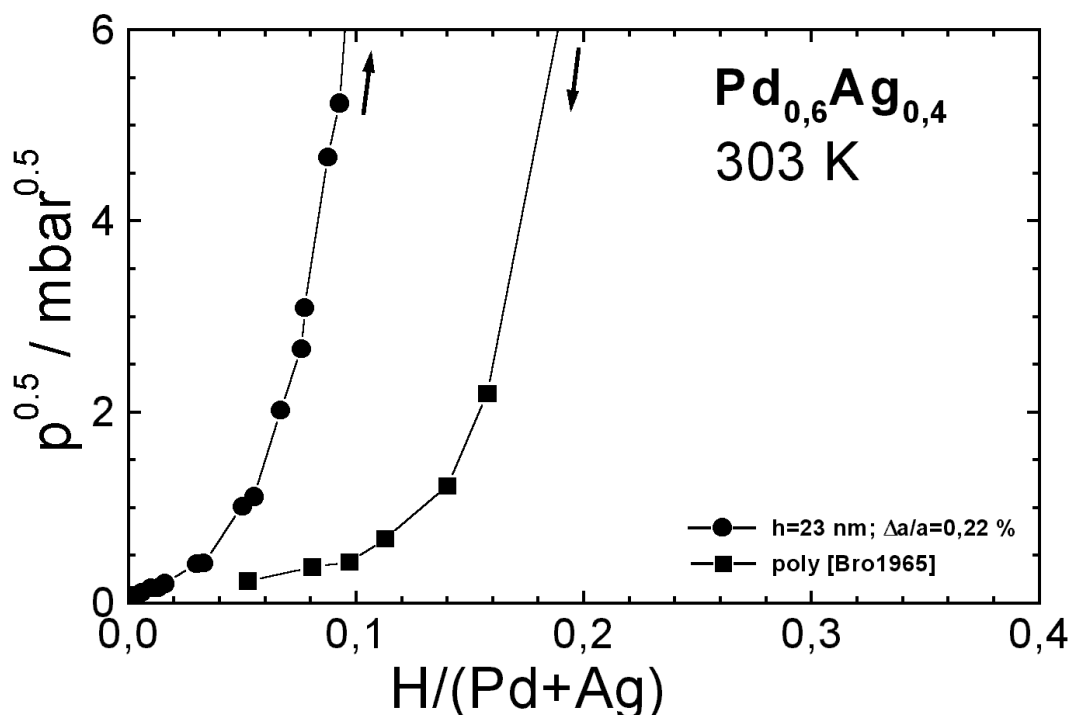


Abbildung 4.6:

Wasserstoff-Löslichkeitsisothermen in nanokristallinem $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ für 303 K (runde Symbole). Zum Vergleich sind Daten von grob-polykristallinem $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ für 303 K eingetragen (eckige Symbole) [Bro1965]. Die Pfeile deuten die Richtung der Messung an: Aufbaumessungen an der nanokristallinen Probe, Abbaumessungen an der grob-polykristallinen Probe.

Abnahme der Löslichkeit.

4.4 Lösungsenthalpie und Lösungsentropie

Wie bereits erwähnt, zeigen alle gemessenen Löslichkeitsisothermen für kleine Atomzahlverhältnisse ein lineares Verhalten. In diesem linearen Bereich, der für die $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ -Probe bis etwa 5 % und für die $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ -Probe bis etwa 3 % reicht, ändern sich die Lösungsenthalpie sowie die Lösungsentropie nicht. Üblicherweise werden die partiellen Größen betrachtet, d.h. die Änderungen der Enthalpie Δh und Entropie Δs beim Übergang eines Wasserstoff-Atoms – bzw. eines halben Wasserstoff-Moleküls – aus der Gasphase in das Metall. Des Weiteren wird die partielle Lösungsentropie in einen Konfigurations-Anteil Δs^c und einen Nicht-Konfigurations-Anteil Δs^{nc} aufgeteilt. Die partielle Konfigurations-Entropie resul-

	ΔH in $\frac{J}{mol H}$	ΔS^{nc} in $\frac{J}{K mol H}$
nano Pd _{0,9} Ag _{0,1}	16 290 ± 380	49,8 ± 1,2
nano Pd _{0,8} Ag _{0,2}	16 340 ± 2 060	50,2 ± 6,2
grob-poly Pd _{0,9} Ag _{0,1}	12 910	52,4
*grob-poly Pd _{0,9} Ag _{0,1}	17 980	64,1
*grob-poly Pd _{0,8} Ag _{0,2}	19 570	62,0

Tabelle 4.3:

Aus Aufbaumessungen abgeleitete Lösungsenthalpien ΔH und -entropien ΔS^{nc} von nanokristallinem Pd_{0,9}Ag_{0,1} und Pd_{0,8}Ag_{0,2} bezogen auf ein Mol Wasserstoff-Atome ($\Delta H = N_A \Delta h$, $\Delta S^{nc} = N_A \Delta s^{nc}$ mit der Avogadro-Konstanten N_A). Zum Vergleich sind Literaturwerte für grob-polykristallines Material hinzugefügt [Bro1965]. Die mit * gekennzeichneten Daten stammen aus Abbaumessungen.

tiert aus der Zahl der Möglichkeiten die Wasserstoff-Atome auf die gegebenen Plätze zu verteilen. Sie divergiert für $n \rightarrow 0$. Die partielle Nicht-Konfigurations-Entropie berücksichtigt alle anderen Entropie-Beiträge. Sie divergiert nicht für $n \rightarrow 0$. Für ein gegebenes Atomzahlverhältnis n können Δh und Δs^{nc} aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks p (des Wasserstoff-Gases) wie folgt ermittelt werden [Wip2001]:

$$\Delta h = -\frac{k_B}{2} \cdot \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial (1/T)} \Big|_{n=const} \quad (4.1)$$

$$\Delta s^{nc} = -k_B \ln n + \frac{k_B T}{2} \cdot \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T} \Big|_{n=const} \quad (4.2)$$

p_0 ist der Referenzdruck von 1 bar.

In Abbildung 4.7 sind für die Pd_{0,9}Ag_{0,1}-Probe (ausgefüllte Symbole) und die Pd_{0,8}Ag_{0,2}-Probe (offene Symbole) bei einem konstanten Atomzahlverhältnis von $n = 0,02$ sowohl $(1/2) \cdot \ln(p/p_0)$ über der reziproken Temperatur T^{-1} (linke Achse und untere Achse) als auch $(T/2) \cdot \ln(p/p_0)$ über der Temperatur T (rechte Achse und obere Achse) aufgetragen. Die daraus gemäß Gleichung (4.1) und Gleichung (4.2) bestimmten Lösungsenthalpien und -entropien – bezogen auf ein Mol Wasserstoff-Atome – sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Sie sind jeweils für den gesamten linearen Bereich der Löslichkeitsisothermen gültig. Zum Vergleich sind Literaturwerte für grob-polykristallines Material hinzugefügt [Bro1965].

Man erkennt, dass die Lösungsenthalpien und Lösungsentropien der nanokristallinen Proben im Rahmen der Fehler übereinstimmen.

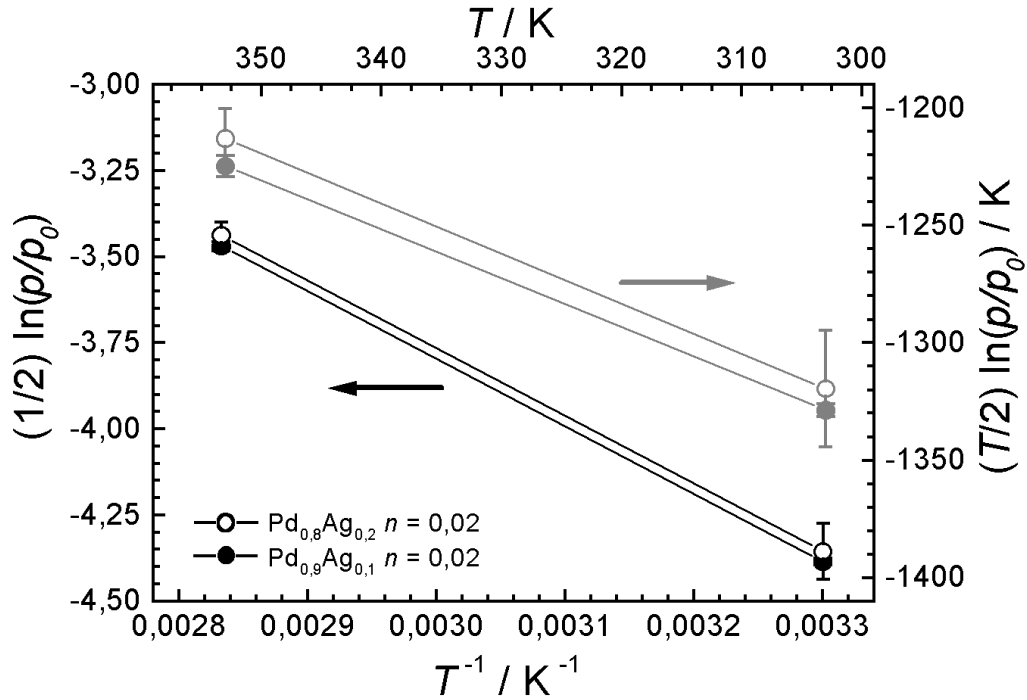


Abbildung 4.7:

Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks p für die $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$ - (ausgefüllte Symbole) und die $Pd_{0,8}Ag_{0,2}$ -Probe (offene Symbole) bei einem konstanten Atomzahlverhältnis von $n = 0,02$. Zum einen ist $(1/2) \cdot \ln(p/p_0)$ über der reziproken Temperatur T^{-1} (linke und untere Achse) aufgetragen, zum anderen $(T/2) \cdot \ln(p/p_0)$ über der Temperatur T (rechte und obere Achse). p_0 ist der Referenzdruck von 1 bar.

An der grob-polykristallinen $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$ -Legierung wird deutlich, wie unterschiedlich die Ergebnisse für Auf- und Abbaumessungen sind. Ein aussagekräftiger Vergleich ist daher nur zwischen Aufbaumessungen, wie sie allein für die $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$ -Legierung vorliegen, möglich. Ihre Lösungsenthalpie liegt etwa 25 % über dem Wert für grob-polykristallines Material. Die partiellen Lösungsentropien hingegen sind für beide nanokristallinen Proben nahezu identisch mit den Werten der grob-polykristallinen Legierungen.

4.5 Interpretationsansätze

Zur Zeit existiert noch kein schlüssiges Modell, das das Lösungsverhalten von Wasserstoff in nanokristallinen Materialien zufrieden stellend beschreiben könnte. Im

Folgenden werden zwei unterschiedliche Ansätze vorgestellt und im Hinblick auf obige Ergebnisse diskutiert.

4.5.1 Amorphe Metalle

Auch das Lösungsverhalten von Wasserstoff in amorphen Metallen unterscheidet sich deutlich von dem in grob-polykristallinem Material. In einigen Fällen, so z.B. $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ [Spi1980], wurde ebenfalls eine Unterdrückung des Zwei-Phasen-Gebietes beobachtet.

Zur Beschreibung amorpher Metall-Wasserstoff-Systeme wurde von Griessen ein Modell entwickelt, mit dem das Ausbilden und Nicht-Ausbilden eines Zwei-Phasen-Gebietes verstanden werden kann [Gri1983]. Ausgangspunkt ist die plausible Annahme, dass dem Wasserstoff nicht nur ein Typ Zwischengitterplatz zur Verfügung steht, sondern eine breite Verteilung $g(E)$ von Plätzen mit unterschiedlichen Energien E . Für das Wasserstoff-Atomzahlverhältnis n ergibt sich damit folgender Zusammenhang

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) x(E, \mu, T, n) dE \quad (4.3)$$

wobei $x(E, \mu, T, n)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit der Plätze mit der Energie E ist. Sie hängt neben der Energie noch von dem chemischen Potential μ , der Temperatur T und dem Atomzahlverhältnis n selbst ab. Das Auftreten eines Zwei-Phasen-Gebietes setzt eine Wechselwirkung zwischen den Wasserstoff-Atomen voraus, die durch einen linearen Zusatzterm $-an$ im chemischen Potential berücksichtigt wird. Im Falle einer anziehenden Wechselwirkung ist a negativ. Daraus lässt sich für das Auftreten eines Zwei-Phasen-Gebietes folgende Bedingung ableiten

$$-a g(E_0) \geq 1 \quad (4.4)$$

mit dem Maximum $g(E_0)$ der Verteilungsfunktion bei der Energie E_0 . Für die Breite Δ der Verteilungsfunktion gilt in etwa $\Delta \approx 1/g(E_0)$, was für eine ausreichend breite Verteilung zur Verletzung der Bedingung (4.4) führt. Somit ist die Breite der Verteilung maßgeblich dafür, ob sich ein Zwei-Phasen-Gebiet ausbilden kann oder nicht.

Mütschele und Kirchheim übertrugen den Ansatz auf nanokristalline Materialien [Mut1987]. In einem einfachen Modell können nanokristalline Materialien in zwei Bereiche aufgeteilt werden, in Körner und in Korngrenzen. In den Körnern verhalte sich der Wasserstoff wie in grob-polykristallinem Material. In den Korngrenzen stehe dem Wasserstoff allerdings eine breite Verteilung $g(E)$ von Plätzen

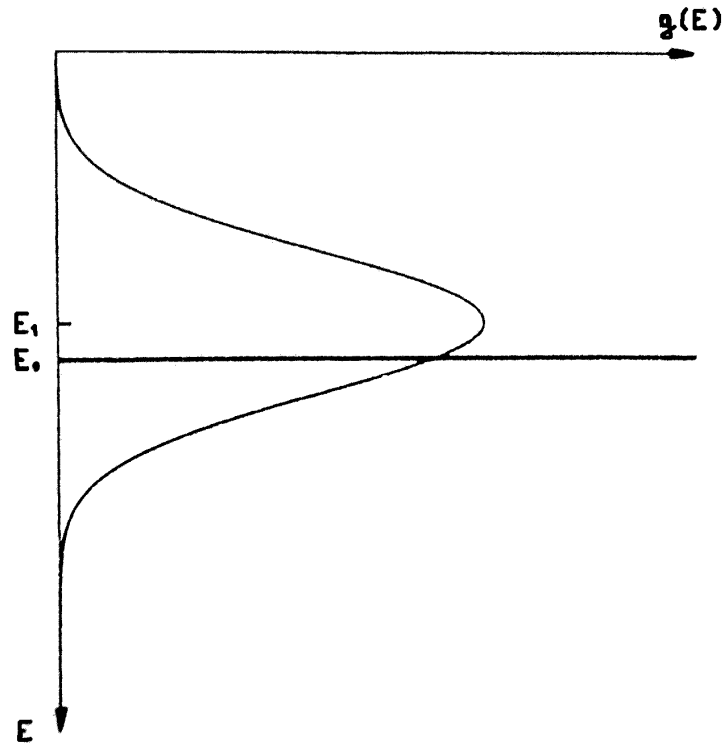


Abbildung 4.8:

Verteilung $g(E)$ der Platzenergien in nanokristallinen Materialien nach einem Vorschlag von Mütschele und Kirchheim (aus [Mut1987]). Die δ -Funktion bei der Energie E_0 beschreibt die Platzenergie in den Körnern, die Gauß-Verteilung mit dem Maximum bei $E_1 < E_0$ die Situation in den Korngrenzen.

mit unterschiedlichen Energien E zur Verfügung. In Abbildung 4.8 ist die Verteilung der Platzenergien dargestellt. Die δ -Funktion bei der Energie E_0 beschreibt die Platzenergie in den Körnern, die Gauß-Verteilung mit dem Maximum bei $E_1 < E_0$ die Situation in den Korngrenzen.

In diesem Modell kommt es in jedem Fall zu einer Ausbildung des Zwei-Phasen-Gebietes in den Körnern. In den Korngrenzen kann dies aufgrund der breiten Verteilung der Platzenergien unterbleiben. In den Löslichkeitsisothermen würde man eine Reduktion der Mischungslücke beobachten, die um so deutlicher ausfiele je größer der Volumenanteil der Korngrenzen ist. Eine vollständige Unterdrückung, so wie es in Abschnitt 4.3 beschrieben wird, ist in diesem Modell nicht zu verstehen.

4.5.2 Grenzflächenspannungen

Weissmüller und Lemier untersuchten die Abhängigkeit des Gitterparameters von der Wasserstoff-Konzentration in nanokristallinem Palladium [Wei1999]. Sie beobachteten in den Körnern eine größere Änderung des Gitterparameters als aufgrund der Wasserstoff-Konzentration zu erwarten wäre. Sie führten dies auf eine zusätzliche Dehnung durch Grenzflächenspannungen zurück, die dadurch hervorgerufen werden, dass das lokale Wasserstoff-Atomzahlverhältnis in den Korngrenzen, c_{KG} , von dem in den umschlossenen Körnern, c_K , abweicht. Der Betrag der Grenzflächenspannung und somit der zusätzlichen Dehnung ist von der Differenz der lokalen Wasserstoff-Konzentrationen abhängig und variiert mit der Gesamt-Konzentration. In Abbildung 4.9 ist schematisch die Wirkung der Grenzflächenspannung für die Fälle $c_{KG} > c_K$ und $c_{KG} < c_K$ dargestellt.

Die Löslichkeitsisothermen lassen sich mit Hilfe dieses Modells wie folgt qualitativ beschreiben. Für kleine Wasserstoff-Atomzahlverhältnisse sitzt der Wasserstoff bevorzugt in den Korngrenzen. Die lokale Konzentration ist dort also größer als in den Körnern ($c_{KG} > c_K$). Die Grenzflächenspannung bewirkt eine zusätzliche Dehnung der Körner. Die Zwischengitterplätze in den Körnern werden daher energetisch günstiger, so dass sich die Löslichkeit erhöht.

Mit zunehmender Wasserstoff-Konzentration nimmt die Differenz $c_{KG} - c_K$ und somit auch die Grenzflächenspannung sowie die zusätzliche Dehnung der Körner ab. Ab einer bestimmten Konzentration kehrt sich das Verhältnis um. Die lokale Konzentration in den Körnern übersteigt nun die der Korngrenzen ($c_{KG} < c_K$). Die Grenzflächenspannung wirkt jetzt wie eine zusätzliche negative Dehnung oder Stauchung. Die Zwischengitterplätze in den Körnern werden energetisch ungünstiger als in dem spannungsfreien Fall, die Löslichkeit nimmt ab.

Zusammengefasst ergibt das zumindest eine Reduzierung der Mischungslücke. Die in dieser Arbeit untersuchten kugelmahlenen nanokristallinen Proben bestehen allerdings nicht aus Körnern einer definierten Größe und Korngrenzen einer definierten Dicke, sondern besitzen eine Verteilung von Korngrößen und Korngrenzen-Dicken. Dies bedeutet, dass in jedem Korn bei einer etwas anderen Wasserstoff-Konzentration der Punkt $c_{KG} = c_K$ erreicht wird. Es ist denkbar, dass die über eine breite Verteilung gemittelte "Mischungslücke" experimentell nicht mehr aufgelöst werden kann.

Eine eindeutige Erklärung des Lösungsverhaltens von Wasserstoff in nanokristallinen Materialien kann – wie bereits zu Anfang des Kapitels gesagt – noch nicht gegeben werden. Allerdings favorisieren die hier vorgestellten Ergebnisse an nanokristallinem Palladium-Silber das Konzept der Grenzflächenspannungen, das sowohl von einer Änderung des chemischen Potentials des Wasserstoffs in den Korngrenzen als auch des chemischen Potentials in den Körnern ausgeht. Modelle, die nur von

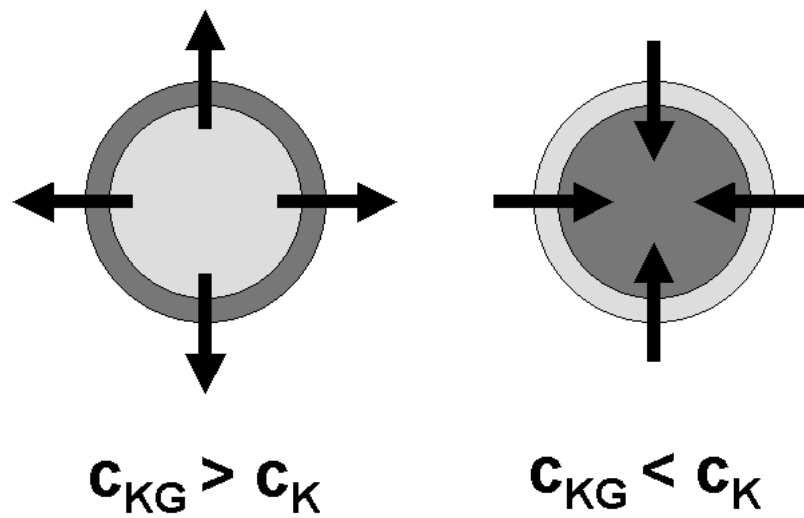


Abbildung 4.9:

Schematische Darstellung der Wirkung der Grenzflächenspannung. Im Falle $c_{KG} > c_K$ führt sie zu einer zusätzlichen Dehnung, im Falle $c_{KG} < c_K$ zu einer zusätzlichen negativen Dehnung bzw. Stauchung.

einer Änderung in den Korngrenzen ausgehen, können das Lösungsverhalten nicht beschreiben.

5 Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium und Niob

In diesem Kapitel wird die Herstellung von Wasserstoff dotiertem nanokristallinen Vanadium und Niob beschrieben. Des Weiteren wird ein neutronenspektroskopisches Experiment zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium vorgestellt.

5.1 Einführung und Motivation

Die Beweggründe das Verhalten von Wasserstoff in nanokristallinen Materialien zu untersuchen, sind bereits in den beiden vorangegangenen Kapiteln angesprochen worden und sind für das Folgende ebenso gültig.

Während für die nanokristalline Form des flächenzentriert kubischen Palladiums bereits einige Untersuchungen bezüglich Löslichkeit und Dynamik von Wasserstoff in der nanokristallinen Form existieren, gilt dies für raumzentriert kubische Systeme nicht. Dies liegt zum Teil an den hohen Temperaturen, die für die Beladung von Vanadium bzw. Niob mit Wasserstoff notwendig sind. Sie würden in kurzer Zeit das nanokristalline Ausgangsmaterial durch Kornwachstum zerstören. Des Weiteren ist bereits die Herstellung nanokristallinen Vanadiums oder Niobs problematisch. Aufgrund der hohen Schmelzpunkte ist die weit verbreitete Methode der Edelmischgaskondensation in diesem Falle ungeeignet.

Ein Ziel dieser Untersuchungen war es daher, eine Möglichkeit zu finden, nanokristallines Vanadium und Niob herzustellen und darüber hinaus mit Wasserstoff beladen zu können. In neutronenspektroskopischen Untersuchungen sollten anschließend Aussagen über die Diffusion von Wasserstoff in Vanadium erhalten werden.

Zur Herstellung der nanokristallinen Struktur wurde erneut das Verfahren des mechanischen Mahlens gewählt. Die inelastischen Neutronenstreuungsmessungen wurden in Zusammenarbeit mit Sergei Danilkin am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble, [ILL] durchgeführt.

5.2 Herstellung und Charakterisierung von nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$ und $\text{NbH}_{0,02}$

Zur Herstellung der nanokristallinen Proben wurde Vanadium-Pulver der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg, und Niob-Pulver der Firma ChemPur GmbH, Karlsruhe, verwendet.

Wie bereits erwähnt, ist eine Beladung mit Wasserstoff für die Metalle Vanadium und Niob im nanokristallinen Zustand nicht möglich. Bei den für die Beladung notwendigen Temperaturen von über 400 °C würden die Proben in kurzer Zeit durch Kornwachstum grob-polykristallin. Aus diesem Grund wurde das Ausgangsmaterial zunächst in einer Ultra-Hoch-Vakuum-Anlage (siehe dazu Kapitel 2.2.2) mit dem gewünschten Atomzahlverhältnis von 5 % bzw. 2 % Wasserstoff versehen. Anschließend wurden die Proben im beladenen Zustand gemahlen.

Um eine Kontamination durch den Mahlprozess zu vermeiden wurden Mahlbehälter mit Mahlkugeln sowohl aus Vanadium als auch aus Niob gefertigt. Der Mahlbehälter aus Vanadium wurde durch eine Kupfer-Conflat-Dichtung abgedichtet, der aus Niob mit einem Dichtring aus Viton. Der Ein- und Ausbau des Materials erfolgte jeweils in einer reinen Argon-Atmosphäre, so dass eine Verunreinigung mit Sauerstoff ausgeschlossen werden konnte.

Die Chargen für den Mahlprozess hatten jeweils eine Gesamtmasse von ca. 6 g. Die Gesamtmasse der verwendeten fünf Mahlkugeln aus Vanadium betrug 8 g, die der Niob-Kugeln 10 g. Während im Falle des Vanadium-Pulvers Kaltschweißen beobachtet wurde, blieb das Niob auch nach dem Mahlprozess pulverförmig. Um das Kaltschweißen zu verhindern wurde der Vanadium-Probe flüssiges Hexafluorbenzol beigefügt (siehe dazu Kapitel 4.2). Die Mahldauer der einzelnen Chargen lag bei 70 h.

Die Proben wurden an einem Siemens Diffraktometer D500 mit Cu-K_α Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,15406$ nm untersucht. Zur Kalibrierung der Streuwinkel wurde den Röntgenproben Silizium beigemischt, dessen Gitterparameter ($a = 0,357057$ nm) als bekannt angenommen wurde.

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind Röntgendiffraktogramme von nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$ und $\text{NbH}_{0,02}$ dargestellt. Die aus den Peak-Verbreiterungen bestimmten mittleren Korngrößen und Mikroverspannungen liegen bei 28 nm bzw. 0,24 % im Falle des Vanadiums und bei 22 nm bzw. 0,32 % für Niob (siehe dazu Kapitel 2.1.3, Seite 9). In den Röntgendiffraktogrammen sind keine Fremdphasen-Reflexe zu beobachten.

Nach dem Mahlprozess wurde erneut der Wasserstoff-Anteil bestimmt. Die mit der Methode der Heißextraktion ermittelten Konzentrationen stimmten bis auf ca. 5 % mit den bei der Beladung berechneten Werten überein. Somit wird die Wasserstoff-Konzentration durch den Mahlprozess nicht wesentlich verändert.

Eine quantitative Analyse der Verunreinigungen erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (siehe dazu Kapitel 2.1.3, Seite 10). In der nanokristallinen Niob-Probe waren wie zu erwarten keine Verunreinigungen zu sehen. In der nanokristallinen Vanadium-Probe sind allerdings bedingt durch den Mahlzusatz Kohlenstoff und Fluor enthalten. Eine quantitative Analyse des Kohlenstoff-Anteils war nicht möglich. Das Atomzahlverhältnis von Fluor liegt bei 4 ± 2 %. Des Weiteren ergaben die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop, dass der Kohlenstoff und das Fluor homogen – zumindest über die Oberfläche – verteilt ist.

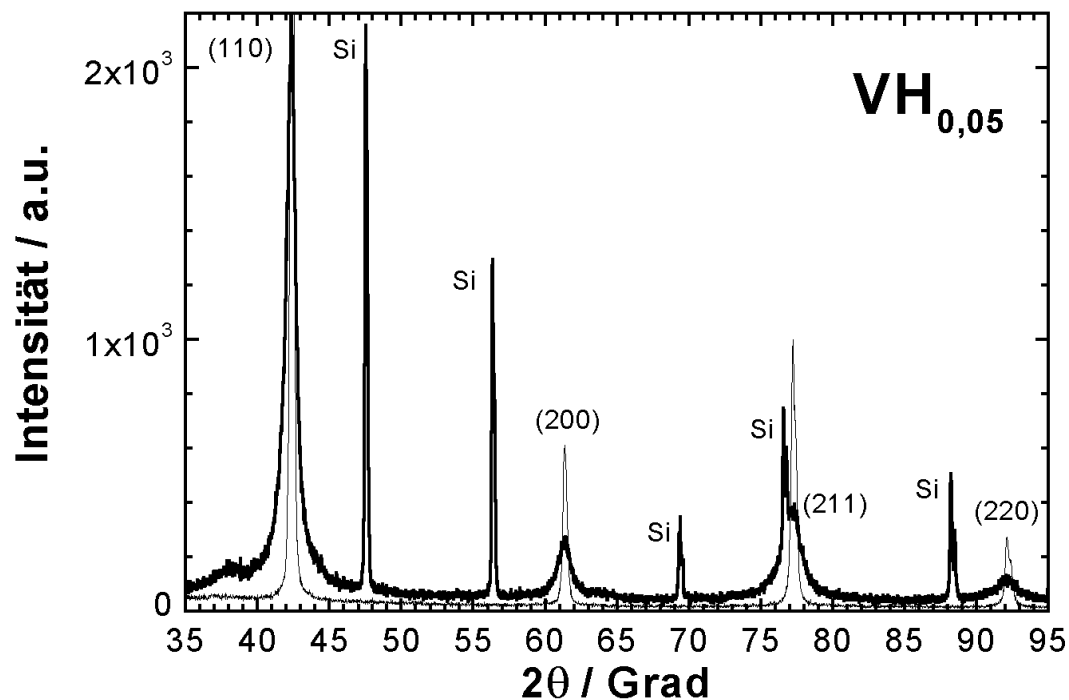


Abbildung 5.1:

Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$. Zum Vergleich ist das Spektrum des unbeladenen Vanadium-Pulvers mit eingetragen. Die berechnete mittlere Korngröße liegt bei 28 nm, die Mikroverspannung bei 0,24 %. Zur Kalibrierung der Streuwinkel ist Silizium beigemischt.

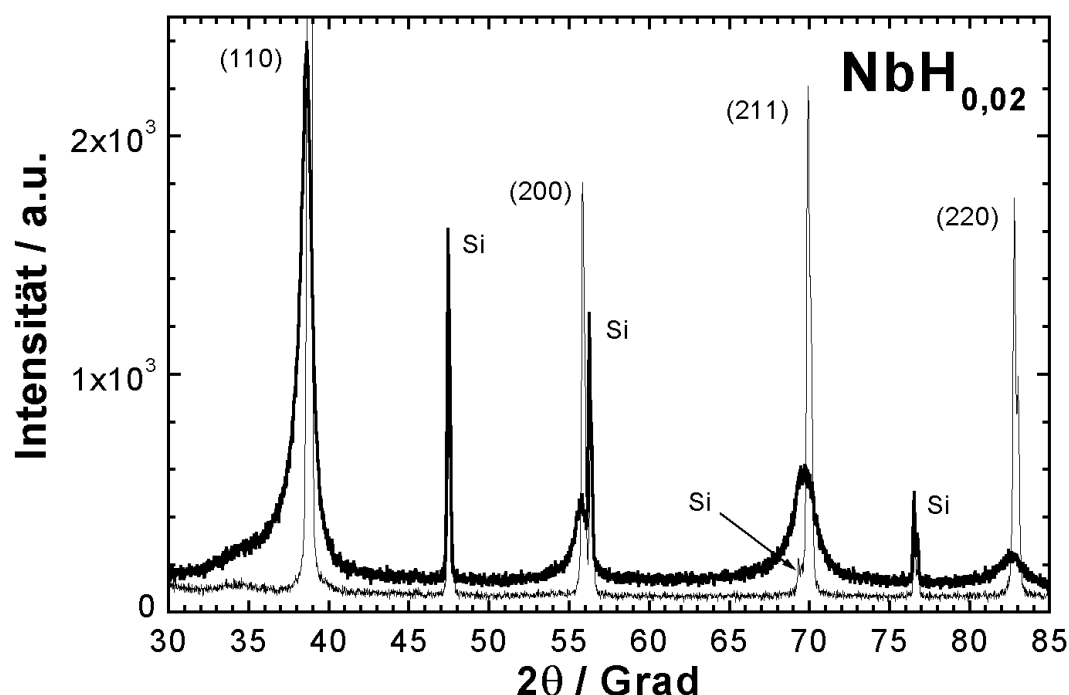


Abbildung 5.2:

Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem $\text{NbH}_{0,02}$. Zum Vergleich ist das Spektrum des unbeladenen Niob-Pulvers mit eingetragen. Die berechnete mittlere Korngröße liegt bei 22 nm, die Mikroverspannung bei 0,32 %. Zur Kalibrierung der Streuwinkel ist Silizium beigemischt.

5.3 Neutronenspektroskopische Untersuchung an nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$

In diesem Abschnitt wird ein neutronenspektroskopisches Experiment zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$ vorgestellt. Die Überlegungen zur Datenanalyse und zur Modellierung der Streubeiträge erfolgen analog zu Kapitel 3.4.

5.3.1 Probeneigenschaften

Die Gesamtmasse des nanokristallinen $\text{VH}_{0,05}$ -Pulvers betrug 4,5 g. Das Pulver befand sich in einem zylindrischen Behälter aus Aluminium mit einem Durchmesser

von 5,5 mm. Als Vergleichsprobe wurde eine in einem gleichen Behälter befindliche grob-polykristalline Vanadium-Folie der Masse 4,3 g verwendet.

Die Wirkungsquerschnitte von Vanadium betragen $\sigma_{inc,V} = 5,08$ barn und $\sigma_{coh,V} = 0,018$ barn, die für Wasserstoff sind $\sigma_{inc,H} = 80,26$ barn und $\sigma_{coh,H} = 1,757$ barn [Sea1992]. Aufgrund der deutlich größeren inkohärenten Wirkungsquerschnitte kann die Probe als ein ausschließlich inkohärent streuendes Material betrachtet werden.

5.3.2 Neutronenstreuungsmessung

Die Messungen wurden am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin in Grenoble durchgeführt (ILL-Experimentnr.: 7-01-86, Mai 2001) [ILL]. Dabei wurden Spektren im Temperatur-Bereich zwischen 6 K und 302 K aufgenommen. Der Q -Bereich der elastisch gestreuten Neutronen erstreckte sich von $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis 2 \AA^{-1} . Die Energie der einfallenden Neutronen betrug 3,15 meV, die Wellenlänge 5,1 Å. Die Energieauflösung der elastischen Linie lag bei 0,08 meV. Die Integrationszeit eines Zeitkanals war 9,625 μ s.

5.3.3 Datenanalyse

In diesem Abschnitt werden die Datenreduktion und experimentelle Ergebnisse vorgestellt.

Datenreduktion

Die einzelnen Spektren wurden auf die Monitorzählrate normiert. Aus den Messungen des leeren Probenbehälters wurde der Streubeitrag des Untergrunds und des Behälters selbst bestimmt und von den Probenmessungen abgezogen. Die Auflösung des Spektrometers wurde aus den Messungen der nanokristallinen Probe und der grob-polykristallinen Folie bei 6 K ermittelt. Es wurden alle Spektren unterschiedlicher Streuwinkel zu einem Spektrum zusammengefasst. Der gemittelte Streuvektor Q der elastisch gestreuten Neutronen betrug $1,55 \text{ \AA}^{-1}$.

Experimentelle Ergebnisse

In den zwei Diagrammen der Abbildung 5.3 sind Neutronenstreuenspektren der nanokristallinen (ausgefüllte Symbole) und der grob-polykristallinen Probe (offene Symbole) bei den Temperaturen von 302 K und 80 K dargestellt. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. In beiden Diagrammen liegt das Maximum der elastisch gestreuten Neutronen in Kanal 316. Die

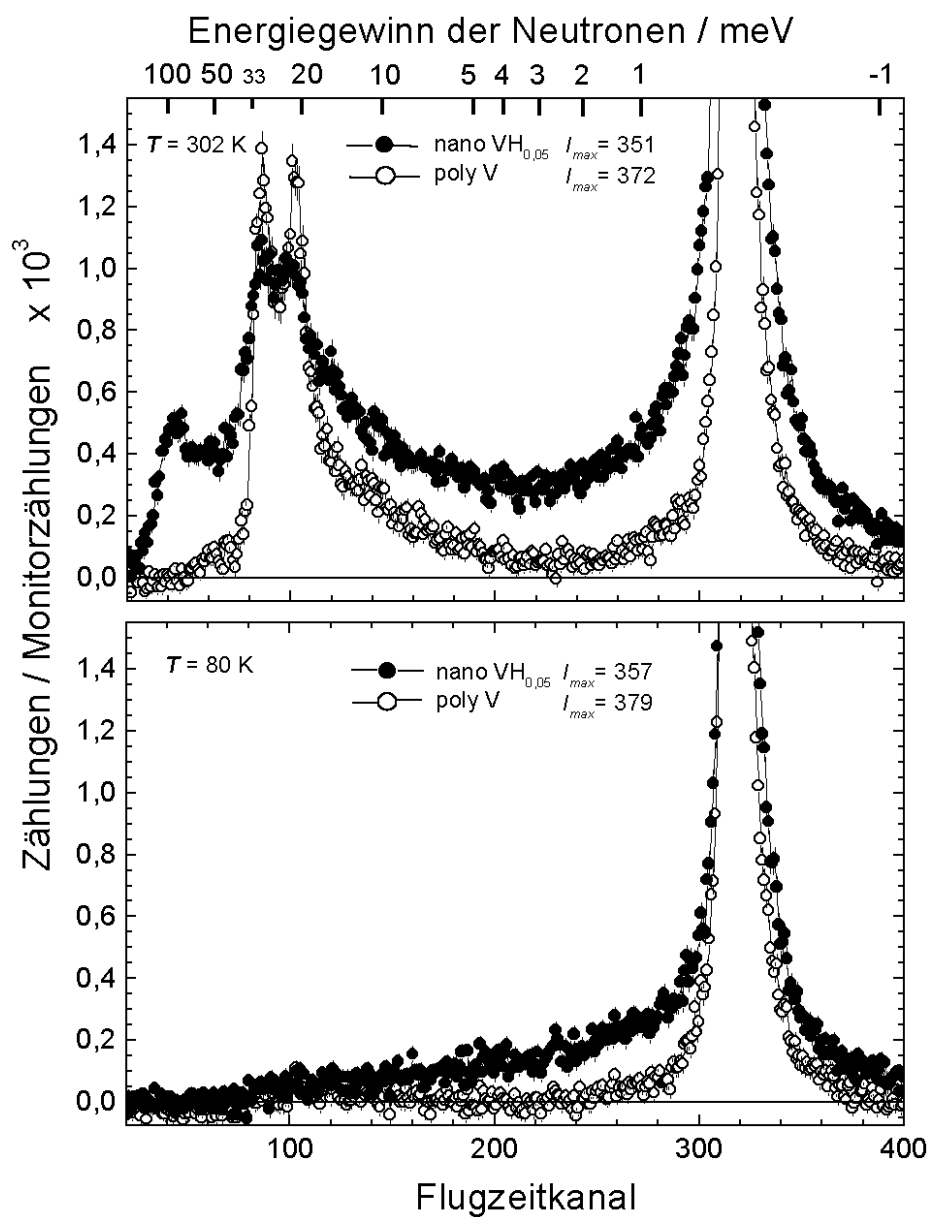


Abbildung 5.3:

Neutronenstreuungsspektren der nanokristallinen $VH_{0,05}$ (ausgefüllte Symbole) und der grob-polykristallinen Vanadium Probe (offene Symbole). Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Im oberen Diagramm für eine Temperatur von 302 K, im unteren für 80 K. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

Man erkennt wie im Falle des Palladiums eine quasielastische Verbreiterung der nanokristallinen Probe bei 302 K. Auch bei 80 K ist eine geringe quasielastische Verbreiterung noch sichtbar.

Der Peak um den Flugzeitkanal 40 (etwa 110 meV) im Spektrum bei 302 K resultiert aus den lokalen Moden des Wasserstoffs.

5.3.4 Auswertung und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer vorläufigen Auswertung vorgestellt und diskutiert.

Für die Anpassung der gemessenen Spektren wurden die in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 beschriebenen Modellfunktionen verwendet.

Niederfrequente Schwingungen

In Kapitel 3 wurde für nanokristallines Palladium gezeigt, dass die Kenntnis der Zustandsdichte der niederfrequenten Schwingungen des Wasserstoffs in den Korngrenzen zur Ermittlung der Wasserstoff-Diffusion unbedingt notwendig ist. Eine Bestimmung der niederfrequenten Schwingungen der Atome in den Korngrenzen von Vanadium ist im Rahmen dieses Experimentes nicht möglich gewesen. Zwar zeigt das Spektrum bei 80 K eine geringe quasielastische Verbreiterung, die analog der Diskussion in Kapitel 3 aus einer geänderten Zustandsdichte der Schwingungen resultieren könnte. Aber aufgrund der begrenzten Messzeit war keine weiter gehende Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit möglich, so dass eine bereits bei 80 K auftretende diffusionsbedingte Verbreiterung nicht ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren existieren aus den zu Beginn dieses Kapitels erläuterten Gründen noch keine Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium. Es gibt somit auch keine experimentellen Hinweise, dass sich der Wasserstoff in den Korngrenzen aufhält. Ebenso ist neben der Form der Zustandsdichte der Schwingungen insbesondere die Wahl einer oberen Abschneidefrequenz zunächst willkürlich. Die Bestimmung einer möglicherweise geänderten Zustandsdichte der Schwingungen allein aus der Messung bei 80 K vorzunehmen, ist daher nicht möglich.

Diffusion

Im Folgenden wird aus der quasielastischen Verbreiterung bei 302 K die Wasserstoff-Diffusion unter der Annahme abgeschätzt, dass die Schwingungen sowohl der

Vanadium- als auch der Wasserstoff-Atome für niedrige Frequenzen annähernd durch eine quadratische Zustandsdichte beschrieben werden können.

Die Anpassung der Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte erfolgte gemäß Gleichung (2.16) mit der bekannten Debye-Frequenz von Vanadium als oberer Abschneidefrequenz. Sie entspricht einer Energie von $\hbar\omega_D = 32.7$ meV. Die Anpassung der Streufunktion durch Diffusion erfolgte gemäß Gleichung (3.18) mit zwei Sprungraten. Anpassungen mit nur einer Sprungrate zeigten keine zufrieden stellende Beschreibung des gemessenen Spektrums. Die Modellfunktion setzte sich somit aus einer diffusionsverbreiterten (Wasserstoff) und einer nicht-diffusionsverbreiterten (Vanadium) Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte zusammen:

$$S(Q, \omega) = \alpha \cdot S_{inc,vib}^V(Q, \omega) + \beta \cdot \{S_{inc,vib}^H(Q, \omega) \otimes S_{inc,diff}(Q, \omega)\} \quad (5.1)$$

wobei $S_{inc,diff}(Q, \omega)$ aus zwei Sprungprozessen resultiert (siehe Gleichung (3.18), Seite 53):

$$S_{inc,diff}(Q, \omega) = \zeta \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_1(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega_1(Q)]^2} + (1 - \zeta) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_2(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega_2(Q)]^2} \quad (5.2)$$

Die Fitparameter α und β berücksichtigen die relativen Anteile der beiden Streubeiträge. ζ wichtet die relativen Anteile der beiden Sprungprozesse. $\Delta\omega_1(Q)$ und $\Delta\omega_2(Q)$ sind die beiden halben Halbwertsbreiten der zwei quasielastischen Linien. Als Sprungweite l wurde der Abstand 0,107 nm zweier Tetraederplätze im Vanadium-Gitter angenommen.

Um die Q -Abhängigkeit stärker zu berücksichtigen wurde der Beitrag der Diffusion für drei Detektorgruppen mit den mittleren elastischen Streuvektoren $Q_1 = 1,15 \text{ \AA}^{-1}$, $Q_2 = 1,58 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q_3 = 1,93 \text{ \AA}^{-1}$ getrennt berechnet und erst anschließend aufaddiert. In Abbildung 5.4 ist die Anpassung der nanokristallinen $\text{VH}_{0,05}$ -Probe bei 302 K dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen die im Anpassungsbereich (Flugzeitkanäle 200 - 370) erhaltenen Streubeiträge dar. Die gestrichelten Linien sind die mit den Werten der Fitparameter berechneten Streubeiträge außerhalb des Anpassungsbereichs. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie. Die erhaltenen Werte der Fitparameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Man erkennt eine relativ gute Beschreibung des gemessenen Spektrums – auch außerhalb des Anpassungsbereichs. Aus den beiden halben Halbwertsbreiten lassen sich die zwei Diffusionskonstanten gemäß Gleichung (3.19) auf Seite 53 bestimmen zu

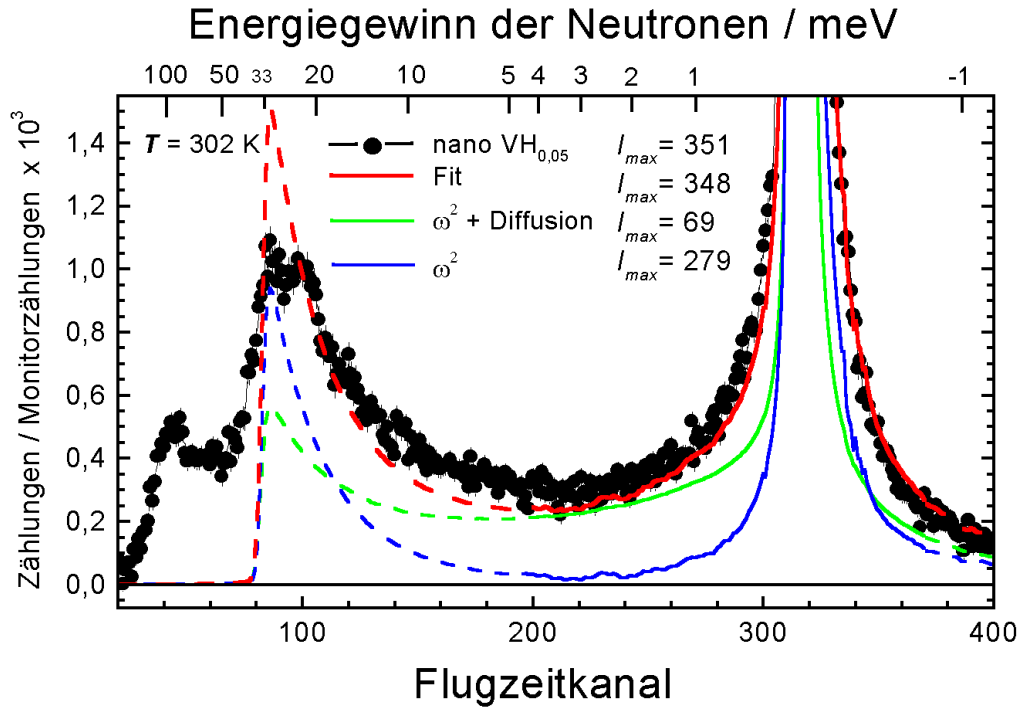


Abbildung 5.4:

Anpassung der Modellfunktion aus Gleichung (5.1) an das Neutronenstreuungsspektrum der nanokristallinen $VH_{0,05}$ -Probe bei 302 K unter Berücksichtigung der Diffusion mit zwei Sprungraten. Näheres dazu im Text. Aufgetragen ist die auf den Monitor normierte Zählrate über den Flugzeitkanal. Die obere Achse zeigt den Energiegewinn der Neutronen. I_{max} bezeichnet das jeweilige Maximum der elastischen Linie.

Fitparameter					χ^2_{red}
α	β	ζ	$\Delta\omega_1 / \text{meV}$	$\Delta\omega_2 / \text{meV}$	
$2,56 \cdot 10^{-3}$	$9,37 \cdot 10^{-4}$	0,131	3,57	$8,51 \cdot 10^{-3}$	11,07

Tabelle 5.1:

Werte der Fitparameter für die Anpassung an das Spektrum der nanokristallinen $VH_{0,05}$ -Probe bei 302 K. α ist gemäß Gleichung (5.1) der Vorfaktor vor der nicht-diffusionsverbreiterten und β der Vorfaktor vor der diffusionsverbreiterten Streufunktion einer quadratischen Zustandsdichte. $\Delta\omega_1$ und $\Delta\omega_2$ sind die halben Halbwertsbreiten der beiden Lorentzlinien gemäß Gleichung (5.2), ζ ist deren Wichtungsfaktor.

$$D_1 = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.3)$$

$$D_2 = 6,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.4)$$

Die Diffusion von Wasserstoff in gewöhnlichem Vanadium beträgt bei 302 K [Fuk1993]

$$D_{poly} = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.5)$$

Der überwiegende Sprungprozess mit der Diffusionskonstanten D_2 ist also deutlich langsamer als in grob-polykristallinem Material. Der Sprungprozess mit D_1 hingegen ist um etwa den Faktor fünf schneller. Wie bereits im Falle des Palladiums diskutiert, ist auch hier eher nicht von zwei getrennten sondern vielmehr von einer breiten Verteilung von Sprungprozessen auszugehen. Die möglichen Unzulänglichkeiten des Modells sind bereits in Abschnitt 3.5.2 diskutiert worden und werden daher hier nicht wiederholt. Die deutlich geringeren Sprungraten in nanokristallinem Vanadium – bezogen auf das Verhalten in grob-polykristallinem Material – resultieren möglicherweise aus einem größeren Anteil von Wasserstoff-Atomen, die auf niederenergetischen Plätzen der Korngrenzen, Versetzungen oder anderer Fehlstellen gefangen sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Neutronenstreuungsspektrum der nanokristallinen $\text{VH}_{0,05}$ -Probe bei 302 K eine quasielastische Verbreiterung aufweist, die mit einem drei-dimensionalen Modell zweier Sprungprozesse und quadratischer Zustandsdichte der Gitterschwingungen relativ gut beschrieben werden kann. Eine mögliche Abweichung der Zustandsdichten der Gitterschwingungen der Atome in den Korngrenzen konnte nicht geklärt werden. Die Aussagen zu den Diffusionskonstanten sind daher nur unter dieser Einschränkung zu sehen. Weitere Untersuchungen, speziell zur Temperatur-Abhängigkeit der Diffusion und zum Lösungsverhalten des Wasserstoffs, stehen noch aus.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden

- ein Zeit aufgelöstes Neutronenstreuexperiment zur Untersuchung der niederfrequenten Schwingungen und der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium
- die Herstellung nanokristalliner Palladium-Silber-Legierungen sowie Untersuchungen der Wasserstoff-Löslichkeit in diesen Legierungen

und

- die Herstellung von Wasserstoff beladenem nanokristallinem Vanadium und Niob sowie ein Zeit aufgelöstes Neutronenstreuexperiment zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Vanadium

vorge stellt.

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

6.1 Niederfrequente Schwingungen und Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium

In Kapitel 3 wurde ein Zeit aufgelöstes Neutronenstreuexperiment zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion und der niederfrequenten Schwingungen in nanokristallinem Palladium beschrieben.

Das vorgestellte Neutronenstreuexperiment wurde am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble, durchgeführt. Untersucht wurde eine mit Hilfe der Edalgaskondensation hergestellte nanokristalline $\text{PdH}_{0,034}$ -Probe sowie zum Vergleich eine grob-polykristalline $\text{PdH}_{0,014}$ -Probe.

Die gemessenen Spektren der nanokristallinen Probe zeigten eine verglichen mit der grob-polykristallinen Probe große quasielastische Verbreiterung, die sowohl mit

steigender Temperatur als auch mit steigendem Streuvektor zunahm. Selbst bei einer Temperatur von 75 K war eine deutlich höhere Streuintensität bei kleinen Frequenzen zu beobachten.

Die Spektren der nanokristallinen Probe bis 100 K konnten durch Streubeiträge allein aufgrund von Gitterschwingungen beschrieben werden. Zur Modellierung wurde angenommen, dass sich die inelastische Streuung aus zwei Beiträgen zusammensetzt. Der eine Beitrag resultiert aus Gitterschwingungen der Atome in den Körnern gemäß einer quadratischen Zustandsdichte mit der Debye-Frequenz von Palladium $\hbar\omega_D = 24$ meV. Der zweite Beitrag stammt von Gitterschwingungen der Atome in den Korngrenzen und wurde durch Zustandsdichten der Form $f(\omega) \propto \omega^s$ mit $1 \leq s \leq 1,5$ berücksichtigt. Als Abschneide-Energie wurde $\hbar\omega_0 = 12$ meV verwendet [Stu1998]. Jede Wahl von s mit $1 \leq s \leq 1,5$ lieferte im Anpassungsbereich – Flugzeitkanal-Bereich 200 bis 370, was einem Energiegewinn der Neutronen von 4,3 meV bis -0,8 meV entsprach – eine befriedigende Beschreibung der Spektren bei tiefen Temperaturen. Allerdings erforderten Zustandsdichten $f(\omega) \propto \omega^s$ mit $s \ll 1,5$ (sowie auch $s \gg 1,5$) ein unrealistisches Verhältnis quadratischer zu nicht-quadratischer Zustandsdichte. Die Anpassungen bei tiefen Temperaturen legten somit eine Zustandsdichte der Form $f(\omega) \propto \omega^{1,5}$ nahe.

Frühere experimentelle Ergebnisse [Stu1998] ließen eine Analyse der Zustandsdichte nur bis zu einer minimalen Anregungsenergie von etwa 0,5 meV zu. In dieser Arbeit konnte diese Grenze bis hinab zur instrumentellen Auflösung von 75 μ eV verschoben werden. Dabei wurden keine Abweichungen im Verlauf der Zustandsdichte beobachtet.

Mit Hilfe der bei tiefen Temperaturen gewonnenen Zustandsdichten wurde der Beitrag der Gitterschwingungen für Temperaturen größer als 130 K berechnet. Zur Modellierung der Diffusion wurde ein drei-dimensionales Sprungmodell in polykristalliner Mittelung [Bee1988] verwendet. Eine Beschreibung der gemessenen Spektren mit nur einer Sprungrate war nicht möglich. Mit zwei Sprungraten konnte eine relativ gute Beschreibung der Spektren erzielt werden. Allerdings waren weiterhin systematische Abweichungen im Bereich von 1 meV bis 5 meV zu beobachten. Die langsamere Sprungdiffusion D_2 hatte dabei einen Anteil von etwa 90 % am gesamten Streubeitrag durch Diffusion. Die aus den beiden Sprungraten ermittelten Diffusionskonstanten zeigten im Temperaturbereich 200 K bis 290 K ein thermisch aktiviertes Verhalten, das mit den folgenden Arrhenius-Darstellungen beschrieben werden konnte:

$$\begin{aligned} D_1 &= 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(-\frac{11 \text{ meV}}{k_B T}\right) \\ D_2 &= 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(-\frac{139 \text{ meV}}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Die Diffusionskonstanten von Wasserstoff in nanokristallinem $\text{PdH}_{0,034}$ sind somit deutlich größer und die Aktivierungsenergien deutlich niedriger als in grob-polykristallinem Palladium. Die Diffusionskonstante der hauptsächlich vorliegenden, langsamen Sprungdiffusion bei 290 K ist in relativ guter Übereinstimmung mit den aus elektrochemischen Messungen ermittelten chemischen Diffusionskonstanten [Mut1987, Nat1997].

Zur Ermittlung des Streubeitrags durch Gitterschwingungen wurde in dieser Arbeit ein numerisches Verfahren vorgestellt, das die Streufunktion für eine beliebige Frequenzabhängigkeit der Zustandsdichte berechnet. Es wurde gezeigt, dass die auf diese Weise berechnete Streufunktion alle Ein-Phonon- und Multi-Phononen-Prozesse berücksichtigt und keine Hochtemperatur-Näherung beinhaltet.

6.2 Löslichkeit von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium-Silber

In Kapitel 4 wurden Untersuchungen zur Wasserstoff-Löslichkeit in nanokristallinen Palladium-Silber-Legierungen vorgestellt. Die Palladium-Oberfläche besitzt als einzige Metall-Oberfläche sogar bei Zimmertemperatur eine hohe Durchlässigkeit für Wasserstoff. Die Oberflächen anderer Metalle werden typischerweise erst für Temperaturen oberhalb 400 °C durchlässig. Bei diesen hohen Temperaturen werden nanokristalline Materialien allerdings sehr rasch durch Kornwachstum zerstört [Gun1992]. Palladium-Silber-Legierungen bieten daher als eine der wenigen Legierungen überhaupt die Möglichkeit den Einfluss der nanokristallinen Struktur auf die Wasserstoff-Löslichkeit zu beobachten.

Zur Untersuchung der Wasserstoff-Löslichkeit wurden nanokristalline Legierungen mit den Zusammensetzungen $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$, $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$, $\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}$ und $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ mit der Methode des mechanischen Mahlens hergestellt. Ihre mittleren Korngrößen und Mikroverspannungen lagen im Bereich von 20 nm bzw. 0,25 %.

In einer Ultra-Hoch-Vakuum-Anlage wurden Löslichkeitsisothermen (Aufbaumesungen, d.h. Messungen bei steigendem Gleichgewichtsdruck) bei 303 K für alle vier Legierungen und bei 353 K für $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ und $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ aufgenommen. Alle Löslichkeitsisothermen zeigten verglichen mit dem Verhalten der grob-polykristallinen Legierungen [Bro1965] eine deutlich erhöhte Löslichkeit bei kleinen und eine deutlich reduzierte Löslichkeit bei großen Wasserstoff-Atomzahlverhältnissen. Ein Verhalten, dass auch von reinem nanokristallinem Palladium bekannt ist [Mut1987a, Eas1993, Jun1997]. Überraschend war allerdings die vollständige Unterdrückung eines Zwei-Phasen-Gebietes. In keiner der aufgenommenen Löslichkeitsisothermen war die Ausbildung einer Mischungslücke bis hinauf zu Gleichgewichtsdrücken von etwa $9,5 \cdot 10^4$ Pa zu beobachten.

An der nanokristallinen $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ -Probe konnte gezeigt werden, dass sich mit zunehmender Korngröße und abnehmender Mikroverspannung in den Löslichkeitsisothermen wieder ein Zwei-Phasen-Gebiet ausbildet. Die Unterdrückung des Zwei-Phasen-Gebietes resultierte somit nicht aus dem Einfluss von Verunreinigungen sondern aus der nanokristallinen Struktur (Korngröße, Mikroverspannung) des Materials.

Bei kleinen Wasserstoff-Atomzahlverhältnissen zeigten alle Löslichkeitsisothermen ein nahezu lineares Verhalten. Die in diesem Bereich ermittelten partiellen Lösungsenthalpien und -entropien (siehe Tabelle 4.3, Seite 71) waren für die $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ - und die $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ -Legierung im Rahmen der Fehler gleich. Die partielle Lösungsenthalpie der nanokristallinen $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$ -Legierung lag dabei um ca. 25% über dem Wert des grob-polykristallinen Materials. Die partiellen Lösungsentropien der nanokristallinen Proben waren hingegen nahezu identisch mit den Werten der grob-polykristallinen Legierungen.

Zur Zeit existiert noch kein zufrieden stellendes Modell zur vollständigen Beschreibung des Lösungsverhaltens von Wasserstoff in nanokristallinen Materialien. Zwei unterschiedliche Ansätze wurden in dieser Arbeit vorgestellt und im Hinblick auf obige Ergebnisse diskutiert. Es wurde gezeigt, dass das auf dem Lösungsverhalten in amorphen Metallen [Gri1983] basierende Modell von Kirchheim und Mütschle [Mut1987] zwar eine Reduzierung des Zwei-Phasen-Gebietes gut beschreiben kann, eine vollständige Unterdrückung aber im Rahmen des Modells nicht erlaubt ist. Mit dem Ansatz von Weissmüller und Lemier [Wei1999] konnte hingegen zumindest qualitativ eine Erklärung des beobachteten Löslichkeitsverhaltens gegeben werden. In diesem Modell können Grenzflächenspannungen, die aus lokal unterschiedlichen Wasserstoff-Konzentrationen in den Korngrenzen und den Körnern resultieren, auch zu einer vollständigen Unterdrückung des Zwei-Phasen-Gebietes führen.

6.3 Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium und Niob

Kapitel 5 befasste sich mit der Herstellung von Wasserstoff dotiertem nanokristallinem Vanadium und Niob. Des Weiteren wurde ein Zeit aufgelöstes Neutronenstreuexperiment zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Vanadium vorgestellt.

Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe des mechanischen Mahlens Wasserstoff dotiertes nanokristallines Vanadium und Niob hergestellt werden kann. Die mittleren Korngrößen und Mikroverspannungen lagen im Bereich von 28 nm bzw. 0,24 % im Falle der $\text{VH}_{0,05}$ -Probe und bei 22 nm bzw. 0,32 % für die $\text{NbH}_{0,02}$ -Probe. Es konnte

gezeigt werden, dass durch den Mahlvorgang der Wasserstoff-Gehalt – zumindest in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich – nicht geändert wird.

Des Weiteren wurde ein Zeit aufgelöstes Neutronenstreuexperiment an nanokristallinem $\text{VH}_{0,05}$ vorgestellt. Das Neutronenstreupektrum zeigte bei 302 K eine quasi-elastische Verbreiterung, die mit einem drei-dimensionalen Modell zweier Sprungprozesse und quadratischer Zustandsdichte der Gitterschwingungen relativ gut beschrieben werden konnte. Daraus ergaben sich die beiden Diffusionskonstanten D_1 und D_2 zu

$$\begin{aligned} D_1 &= 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_2 &= 6,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Die Diffusionskonstante D_1 war verglichen mit grob-polykristallinem Material um etwa den Faktor fünf größer, was auf einen schnellen Sprungprozess in den Korngrenzen hindeuten könnte. Die Diffusionskonstante D_2 war um etwa den Faktor 90 kleiner, was durch sog. Traps – niederenergetische Plätze in den Korngrenzen, an Versetzungen oder anderen Fehlstellen – hervorgerufen werden könnte, auf denen die Wasserstoff-Atome "gefangen" sind. Die langsamere Sprungdiffusion hatte dabei einen Anteil von etwa 85 % am gesamten Streubeitrag durch Diffusion. Weitere Untersuchungen, speziell zur Temperatur-Abhängigkeit der Diffusion und zum Lösungsverhalten des Wasserstoffs, stehen noch aus. Das Vorhandensein möglicher Abweichungen von der quadratischen Zustandsdichte der Gitterschwingungen bei niedrigen Frequenzen, wie in Kapitel 3 diskutiert wurde, konnte nicht endgültig geklärt werden.

Das vorgestellte Neutronenstreuexperiment wurde am Flugzeitspektrometer IN6 des Instituts Laue Langevin, Grenoble, durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [Ale1978] G. ALEFELD und J. VÖLKL:
Topics and Applied Physics, Volume 28, Hydrogen in Metals I,
Springer Verlag, 1978
- [Bar1991] E. BÄR:
Untersuchungen zur Extraktion von Wasserstoff aus Niob bei niedriger Temperatur an Luft mittels Palladium-Beschichtung,
Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1991
- [Bee1988] M. BÉE:
Quasielastic Neutron Scattering,
Adam Hilger, Techno House, Redcliff Way, Bristol, England, 1988
- [Bev1969] P.R. BEVINGTON:
Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences,
McGraw-Hill Book Company, New York, 1969
- [Bro1965] H. BRODOWSKY und E. POESCHEL:
Wasserstoff in Palladium/Silber-Legierungen,
Z. Phys. Chem. Neue Folge **44** (1965) 143–159
- [Car1972] J.S. CARLOW und R.E. MEADS:
The Iron-Palladium-Hydrogen Alloy System,
J. Phys. F. Metal Phys. **2** (1972) 982–994
- [Dan1997] P. DANTZER:
in Topics and Applied Physics, Volume 73, Hydrogen in Metals III,
Springer Verlag, 1997
- [Der2001] P.M. DERLET, R. MEYER, L.J. LEWIS, U. STUHR und H. VAN SWYGENHOVEN:
Low-Frequency Vibrational Properties of Nanocrystalline Materials,
Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 205501
- [Eas1993] J.A. EASTMAN, L.J. THOMPSON und B.J. KESTEL:
Narrowing of the Palladium-Hydrogen Miscibility Gap in Nanocrystalline Palladium,
Phys. Rev. B **48** (1993) 84–92

- [FLNP] FRANK LABORATORY OF NEUTRON PHYSICS:
<http://nfdfn.jinr.ru/>
- [FRM] FORSCHUNGSREAKTOR MÜNCHEN II:
<http://frm2.tu-muenchen.de/frm/>
- [Fra1997] H.N. FRASE, L.J. NAGEL, J.L. ROBERTSON und B. FULTZ,
Phil. Mag. B **75** (1997) 335
- [Fuk1993] Y. FUKAI:
The Metal-Hydrogen System,
Springer Verlag, 1993
- [Ful1995] B. FULTZ, L. ANTHONY, L.J. NAGEL, R.M. NICKLOW und S. SPOONER,
Phys. Rev. B **52** (1995) 3315
- [Ful1996] B. FULTZ, J.L. ROBERTSON, T.A. STEPHENS, L.J. NAGEL und S. SPOONER,
J. Appl. Phys. **79** (1996) 8318
- [Ful1997] B. FULTZ, C.C. AHN, E.E. ALP, W. STUHRHAHN und T.S. TOELLNER,
Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 937
- [Gle1991] H. GLEITER:
Nanostrukturierte Materialien,
Physikalische Blätter **8** (1991)
- [Gle1992] H. GLEITER,
Phys. stat. sol. (b) **172** (1992) 41–51
- [Gle1995] H. GLEITER:
Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives,
Nanostructured Materials **6** (1995) 3–14
- [Gle2000] H. GLEITER:
Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure,
Acta Materialia **48** (2000) 1–29
- [Gra1866] T. GRAHAM,
Phil.Trans.Roy.Soc. **156** (1866) 415
- [Gri1983] R. GRIESSEN:
Phase Separation in Amorphous Metal Hydrides: A Stoner-Type Criterion,
Phys. Rev. B **27** (1983) 7575–7582
- [Gun1992] B. GÜNTHER, A. KUMPMANN und H.-D. KUNZE,
Scripta Metallurgica et Materialia **27** (1992) 833

- [Hah1995] H. HAHN und K.A. PADMANABHAN:
Mechanical Response of Nanostructured Materials,
Nanostructured Materials **6** (1995) 191–200
- [Hen1989] A. HENGLEIN:
Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles,
Chem. Rev. **89** (1989) 1861
- [Hov1954] L. VAN HOVE,
Phys. Rev. **95** (1954) 249–262
- [Hug1986] R.O. HUGHES, S.D. SMITH, C.S. PANDE, H.R. JOHNSON und R.W. ARMSTRONG,
Scripta Metallurgica **20** (1986) 93
- [Hui1996] J.N. HUIBERTS:
Yttrium and Lanthanum Hydride Films with Switchable Optical Properties,
Nature **380** (1996) 231
- [ILL] INSTITUTE LAUE LANGEVIN:
<http://www.ill.fr/>
- [ISIS] RUTHERFORD APPLETON LABORATORY:
<http://www.isis.rl.ac.uk/>
- [Jan1997] S. JANSSEN, H. NATTER, R. HEMPELMANN, T. STRIFFLER, U. STUHR, H. WIPF, H. HAHN und J.C. COOK:
Hydrogen Diffusion in Nanocrystalline Pd by Means of Quasielastic Neutron Scattering,
Nanostructured Materials **9** (1997) 579–582
- [Jun1997] M. JUNG:
Untersuchung der Löslichkeit von Wasserstoff in kugelmahlenem nanokristallinen Palladium,
Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1997
- [Kar1998] A. KARA und T.S. RAHMAN:
Vibrational Properties of Metallic Nanocrystals,
Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1453–1456
- [Koc1992] C.C. KOCH:
Material Science and Technology,
VCH Verlag, Weinheim, 1992
- [Koc1993] C.C. KOCH:
The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: A Review,

- Nanostructured Materials **2** (1993) 109–129
- [Lov1984] S.W. LOVESEY:
Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Volume 1,
Clarendon Press, Oxford, 1984
- [Mut1987] T. MÜTSCHLE und R. KIRCHHEIM:
Segregation and Diffusion of Hydrogen in Grain Boundaries of Palladium,
Scripta Metallurgica **21** (1987) 135–140
- [Mut1987a] T. MÜTSCHLE und R. KIRCHHEIM:
Hydrogen as a Probe for the Average Thickness of a Grain Boundary,
Scripta Metallurgica **21** (1987) 1101–1104
- [Nat1996] H. NATTER, T. KRAJEWSKI und R. HEMPELMANN,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100** (1996) 55–64
- [Nat1997] H. NATTER, B. WETTMANN, B. HEISEL und R. HEMPELMANN:
Hydrogen in Nanocrystalline Palladium,
J. Appl. Cryst. **253** (1997)
- [Roy1994] THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES:
Press Release: The 1994 Nobel Prize in Physics,
<http://www.nobel.se/physics/laureates/1994/press.html> (1994)
- [Rup1987] J. RUPP und R. BIRRINGER:
Enhanced Specific-Heat-Capacity Measurements of Nanometer-sized Crystalline Material,
Phys. Rev. B **36** (1987) 7888–7890
- [San1992] G. SANDROCK, S. SUDA und L. SCHLAPBACH:
Topics and Applied Physics, Volume 67, Hydrogen in Intermetallic Compounds II,
Springer Verlag, 1992
- [Sch1918] P. SCHERRER,
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1918) 98–100
- [Sch1972] R. SCHERM,
Ann. Phys. **7** (1972) 349–370
- [Sch1986] R.B. SCHWARZ und C.C. KOCH,
Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 146
- [Sch1988] H.E. SCHAEFER, R. WÜRSCHUM, R. BIRRINGER und H. GLEITER,
J. Less-Common Met. **140** (1988) 161–169
- [Sch1989] M. SCHLERETH:
Wasserstoff in den A-15 Verbindungen V_3Ga und Ti_3Ir : Untersuchung der H-Löslichkeit, der Struktur und der lokalen Moden von $H(D)$,

- Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1989
- [Sch2002] W. SCHIRMACHER, M. PÖHLMANN und E. MAURER:
Anharmoniv Interactions and the Low-Tumperature Thermal Anoma-
lies in Glasses,
Phys. stat. sol. (b) **230** (2002) 31
- [Sea1992] V.F. SEARS:
Neutron Scattering Lengths and Cross Sections,
Neutron News **3** (1992) 26–33
- [Sie1914] A. SIEVERTS,
Z. Phys. Chem. **88** (1914) 451–478
- [Sie1941] A. SIEVERTS und H. MORITZ,
Z. anorg. allgem. Chem. **247** (1941) 124
- [Spi1980] F.H.M. SPIT, J.W. DRIJVER und S. RADELAAR,
Scripta Metallurgica **14** (1980) 1071
- [Str2001] T. STRIFFLER:
Mikrostruktur und Dynamik von Wasserstoff-dotiertem nanokristalli-
nen Palladium,
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001
- [Stu1992] U. STUHR:
Neutronenspektroskopische Untersuchungen der Diffusion und der op-
tischen Schwingungsmoden von Wasserstoff in Metall-Wasserstoff-
Systemen,
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1992
- [Stu1998] U. STUHR, H. WIPF, K.H. ANDERSEN und H. HAHN:
Low-Frequency Modes in Nanocrystalline Pd,
Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1449–1452
- [Stu2000] U. STUHR, T. STRIFFLER, H. WIPF und G. KEARLEY:
ILL Experimental Report 7-02-55,
<http://193.49.43.3/SCO/ExpRep/7-02-55.pdf> (2000)
- [Suc1980] J.-B. SUCK, H. RUDIN, H.-J. GÜNTHERODT, H. BECK, J. DAUBERT
und W. GLÄSER:
Dynamical Structure Factor and Frequency Distribution of the Metallic
Glass Cu₄₆Zr₅₄ at Room Temperature,
J. Phys. C. Solid St. Phys. **13** (1980) L167–172
- [Suc1981] J.-B. SUCK, H. RUDIN, H.-J. GÜNTHERODT und H. BECK:
Dynamical Structure Factor and Vibrational Density of States of the
Metallic Glass Mg₇₀Zn₃₀ Measured at Room Temperature,
J. Phys. C. Solid St. Phys. **14** (1981) 2305–2317

- [Suz1995] K. SUZUKI und K. SUMIYAMA,
Mater. Trans. JIM **36** (1995) 188
- [Tra1995] J. TRAMPENAU, K. BAUSZUZ, W. PETRY und U. HERR,
Nanostructured Materials **6** (1995) 551
- [Veh1997] H. VEHOFF:
in Topics and Applied Physics, Volume 73, Hydrogen in Metals III,
Springer Verlag, 1997
- [Wag1966] C.N.J. WAGNER:
Analysis of the Broadening and Changes in Position of Peaks in an X-Ray Powder Pattern,
Gordon and Breach, New York, 1966
- [Wan1996] J. WANG, D. WOLF, S.R. PHILLPOT und H. GLEITER,
Phil. Mag. A **73** (1996) 517
- [Wei1999] J. WEISSMÜLLER und CHR. LEMIER:
Lattice Constants of Solid Solution Microstructures: The Case of Nanocrystalline Pd-H,
Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 213–216
- [Wic1964] E. WICKE und G.H. NERNST:
Zustandsdiagramm und Thermodynamisches Verhalten der Systeme Pd/H₂ und Pd/D₂ Bei Normalen Temperaturen; H/D Trenneffekte,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68** (1964) 224–235
- [Win1981] C.G. WINDSOR:
Pulsed Neutron Sources,
Taylor & Francis LTD London, 1981
- [Wip1997] H. WIPF:
Topics and Applied Physics, Volume 73, Hydrogen in Metals III,
Springer Verlag, 1997
- [Wip1999] H. WIPF, M. DIETZ, D. ASLANIDIS, A. SERNEELS und W. VAN MOORLEGHEM:
Preparation and Characterization of NiTi SMA Powder with a Hydriding-Pulverization-Dehydriding Process,
First European Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Antwerp Zoo, 5.-9. September 1999 (1999)
- [Wip2001] H. WIPF:
Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloys,
Physica Scripta **T94** (2001) 43–51
- [Wol1995] D. WOLF, J. WANG, S.R. PHILLPOT und H. GLEITER,
Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4686

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Wipf für die Anregungen zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine intensive Betreuung.

Für viele hilfreiche und anregende Diskussionen, sowie das sehr gute Arbeitsklima möchte ich meinen Kollegen Boris Leu, Dr. Thomas Striffler, Dr. Karsten J. Foos und Dr. Katja Cornell ein ganz herzliches 'Dankeschön' aussprechen. Ein besonderer Dank geht auch an Herrn Leu für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die freundliche Unterstützung bei den Neutronenstreuungen danke ich den Herren Dr. U. Stuhr, Dr. R. Stewart, Dr. A. Murani, Dr. T. Udovic, Dr. A.-J. Dianoux, Dr. A. Ivanov und Dr. H. Mutka. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. S. Danilkin für die hervorragende Zusammenarbeit und die unvergesslichen Momente in Russland.

Herrn Manfred Dietz möchte ich ganz herzlich für seine Hilfe bei allen technischen Fragen danken. Er war immer mit viel Engagement und großem Einsatz zur Stelle. Vielen Dank, Manfred!

Allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten gilt mein Dank für ihre Unterstützung, insbesondere für ihren Einsatz, rechtzeitig die Probenbehälter fertig zu stellen und die Kugelmøhlen betriebsbereit zu halten.

Den Mitarbeitern des Probenlabors, Frau R. Klemens, Herrn A. Maiazza und insbesondere Herrn F. Fischer, danke ich für die Charakterisierung meiner Proben und stete Unterstützung. Dr. Ebert und Dr. Miehe danke ich für die Unterstützung bei den EDX- und TEM-Analysen.

Weiter danke ich den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern für die gute Arbeitsatmosphäre und für viele hilfreiche Diskussionen, namentlich Frau Marta Hernandez Cuadrado, Ulrike Gohlke, Aneta Goska sowie den Herren Markus Nolte, Oliver Lips, Dr. Bernd Kappesser, Markus Heene, Matthias Hein, Thomas Thull, Ralph Werner, Achim Bals, Ralph Beutel, Andreas Wolf, Christian Köhler, Markus Hölzel und Holger Stork.

Meine Freunde und meine Familie waren ein wichtiger Rückhalt bei der Entstehung dieser Arbeit. Euch allen ein herzliches 'Dankeschön' für eure Unterstützung, Geduld und Rücksichtnahme! Das herzlichste 'Dankeschön' geht dabei an Frau Nina Haibt.

Lebenslauf

Marcus Jung
In der Pfarrtanne 4
64665 Alsbach-Hähnlein

30. 03. 1972	geboren in Jugenheim
1978–1982	Grundschule Hähnlein
1982–1991	Altes Kurfürstliches Gymnasium in Bensheim
1991	Abitur
1991–1997	Studium der Physik an der Technischen Hochschule Darmstadt (1997 umbenannt in Technische Universität Darmstadt)
1997	Abschluss des Physikstudiums mit Diplom
seit Juli 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Darmstadt

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 29. Oktober 2002

(Marcus Jung)